



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 60824
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 13 04 1982
Patent meddelat
(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 29 D 7/02, B 29 B 5/04

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	760096
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.01.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	16.01.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	18.07.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	17.01.75
Ranska-Frankrike(FR) 7501432	

- (71) Société Anonyme de T  l  communications, 40 avenue de New-York,
F-75116 Paris, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Claude Jean Arnaud, Riom, Jean Maurice Quemner, Clermont-Ferrand,
Gaston Pierre Roche, Riom, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä suulakepuristustuotteiden valmistamiseksi ristiliitetyist  
orgaanisista yhdisteistä - Förfarande för framställning av str  ng-
sprutade produkter av tv  rf  rbundna organiska föreningar

Keksintö kohdistuu menetelmän suulakepuristustuotteiden valmista-
miseksi ristiliitetyist   orgaanisista yhdisteistä, jossa menetel-
m  ss   suulakepuristimen sis  n tulop  h  n johdetaan samanaikaisesti
jatkuvasti ristiliitett  v    yhdistettä ja ristiliitosaineena toimi-
vaa nestemäistä orgaanista peroksidia, joka on haihtuvaa ja syttyvää.
Näitä tuotteita k  ytet  n yleensä eristävien tai puolijohtavien
päällysteiden muodostamiseen.

Orgaanisina yhdisteinä k  ytet  n menetelmässä erityisesti polyolefiin-
nyhdisteit  . Näillä ymm  rret  n varsinkin yhdisteitä, jotka poh-
jautuvat etyleenin polymeereihin, esimerkiksi polyetyleneen  , poly-
propyleneen   jne., kopolymeerejä ja terpolymeerej  , joiden kompo-
nenteista yksi on etyleenin polymeeri, esimerkiksi etyleenipro-
pyleenisekapolymeeri   (EPM), etyleeni-propyleeni-dieeniterpoly-
meeri   (EPDM), etyleeni-vinyyliaasetatti-kopolymeeriä (EVA) jne,
sekä seoksia, joissa yhtenä perusosana on jokin etyleenin poly-
meeri.

Polyolefiinipitoisista polymeereistä kuten polyetyleneist   lähte-
mällä saatujen plastomeeristen yhdisteiden ristiliitt  mismenetelmi  

on tunnettu jo vuosikausia. US-patenttijulkaisussa 2 628 214 selitetään eräs tällainen menetelmä, jonka mukaan lisätään orgaanisia peroksidgeja saattaen ne suuruusluokkaa 160-250°C oleviin korkeisiin lämpötiloihin paineen alaisena. Näitä polyolefiinisia yhdisteitä on muokattava ristiliitöntäagenssin, suoja-agenssin ja mahdollisten täyteaineiden niihin sisällyttämiseksi, sopivalla vaivauslaitteella, hyvin määritellyllä, mutta ahtaalla lämpötila-alueella. Esimerkiksi tiheydeltään alhaisen polyetyleenin tapauksessa, hyvissä vaivausolosuhteissa, tämä vyöhyke on 105 ja 135°C välillä. Lämpötilan ylärajan määrää ristiliitosagenssin käyttö, lämpötilan alarajan määrää polyetyleenin tapauksessa aineen viskositeetti sulana. Nämä seokset ristiliitettään niiden tullessa ulos suulakepuristimesta johtamalla ne välittömästi kammioon, joka on vesihöyryn tai ylikuumennetun veden paineessa, korkeassa, noin 180-250°C lämpötilassa.

Ristiliitettävien polyolefiinisten seosten esimuokkaustoimitus rajoittaa kuitenkin teollisuudessa niiden orgaanisten peroksidien valintaa, jotka pystyvät ristiliittämään näitä yhdisteitä. Edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa puhutaan orgaanisten peroksidien käytöstä ristiliitöntäagensseina, mutta rajoitetaan tällaisen agenssin valinta orgaanisiin yhdisteisiin, jotka ovat vain heikosti haihtuvia niissä lämpötiloissa, joita esiintyy näiden polyolefiinisten yhdisteiden valmistuksessa. Itse asiassa eräät nestemäiset, orgaaniset helposti haihtuvat peroksidit, joita nykyisin käytetään ristiliitöntäagensseina silikonikumia ynnä muita synteettisiä elastomeereja varten, ovat olennaisesti käyttökelvottomia teollisuusolosuhteissa polyolefiinisten yhdisteiden ja varsinkin polyetyleeniyhdisteiden ristiliitöntään juuri sen vuoksi, että käytetyt lämpötilat ovat liian korkeat; tämä koskee tertiaaria butyyliperoksidia eli di-t. butyyliperoksidia (DTBP), jonka kiehumapiste on noin 110°C 760 mm Hg:ssa.

Esillä olevan keksinnön tunnusmerkkien mukaan peroksidi syötetään jäähdytetystä säiliöstä ja johdetaan ilmakehän paineessa. Yhdisteet saatetaan paineen alaisiksi suulakepuristimessa samalla kun lämpötila nousee. Näin saatu yhdiste saatetaan lopulliseen muotoonsa suulakepuristimen poistopäässä ja joutuu suoraan kuumaan ristiliitöntäkammioon, jota samoin pidetään paineenalaisena.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan uudenlaisia edullisia vaikutuksia. Se mahdollistaa peroksidin sisällyttämisen ainee-

seen yhdessä ainoassa työvaiheessa ja tekee tarpeettomaksi seoksen esimuokkauksen, jota tunnetussa tekniikassa käytetään. Lisäksi se mahdollistaa seoksen annostuksen säädön hallinnan. Vihdoin se mahdollistaa seoksen täydellisen homogenoitumisen päinvastoin kuin US-patenttijulkaisussa 2 528 523 suositellussa menetelmässä, jossa peroksididi lisätään kierukan poistopäässä suulakepuristimen puristuspään muokkaustoimituksen jälkeen, vyöhykkeeseen, jossa orgaaninen yhdiste on alttiina varsin korkealle paineelle, mikä tekee ristiliitäntäagenssin syötön vaikeaksi toteuttaa. Lopuksi keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa näiden yhdisteiden käsittelyn in situ ja estää helposti haihtuvan nesteen hajaantumisen ja niin ollen hukan.

Keksintö kohdisuu yleisesti myös tuotteiden valmistamiseen seoksista, jotka puolestaan pohjautuvat kloorattuun polyetyyleeniin (CM), kloorisulfonoituun polyetyyleeniin (CSM), luonnon kumiin (NR), polyisopreeniin (IR), butadieeni-styreeni-kumiin (SBR), polyisobutyleeniin, silikonikumiin ja butadieeni-akrylonitriilikumiin (NBR).

Mahdolliset apuaineet, jotka on tarkoitettu suojaamaan ristiliitettäviä yhdisteitä hapettumiselta, kuumuudelta, ultraviolettisäteilyn vaikutukselta tai muulta ulkopuoliselta vaikutukselta, voidaan lisätä suulakepuristimen sisääntulopäähän, itse peroksidissa, jos ne ovat siihen liukoisia, tai erillään siitä.

Käyttökelpoisista ristiliitäntäagensseista voidaan mainita 2,5-dimetyyli-2,5-bis(t.-butyyli)heksaanin peroksidi, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(t.-butyyli)heksiini-3:n peroksidi, t.-butyylikumyylin peroksidi, 1,1-bis(t.-butyyli)-3,3,5-trimetyylisykloheksaanin peroksidi, t.-butyylin tai di-t.-butyylin (DTBP) peroksidi, 2,2-bis-t.-butyylipropanin ja -butaanin peroksidit ja kumeenin hydroperoksidi.

Nestemäisiin peroksideihin liukenevista hapetuksen estoaineista mainittakoon fenoliset antioksidantit kuten 4,4'-tio-bis(6-t.-butyyli-metakresoli), 4,4'-butylideeni-bis(6-t.-butyyli-metakresoli), 2,6-di-t.-butyyli-parakresoli ja 2,2'-metyleeni-bis(6-t.-butyyli-parakresoli).

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa myös sellaisia peroksidgeja kuin dikumyyliperoksidia tai $\alpha, \alpha'-(t.-butyyliperoksidi)1,4$ -di-isopropylibenseeniä käytettäessä, joiden sulamispiste on suu-

ruusluokkaa 40°C ja jotka saatetaan nestemäiseen muotoon korottamalla niiden lämpötilaa ennen niiden syöttämistä suulakepuristimeen.

Seuraavassa esitetään laite, jolla keksinnön mukaista menetelmää voidaan toteuttaa.

Piirustuksen kuvio esittää lohkodeigrammaa laitteen eräästä sovellutusesimerkistä.

Laite käsittää olennaisesti peroksidin varastosäiliön, täyttöpumpun, syöttösäiliön, jota täyttöpumppu syöttää, annostuspumpun, joka toimii suulakepuristimen työnopeuden mukaan ja virtausmäärän säätimen, joka säätää ja piirtää ristiliitântäagenssin virtausmäärän.

Peroksidin varastosäiliö jäähdytetään, ja laitteen muut elimet on edullista sijoittaa tiiviiseen kammioon ilmakehän painetta alempaan paineeseen.

Sitä paitsi laitteeseen kuuluu lukuisia varolaitteita kuten sähköisiä varoventtiilejä, jäähdytyslaitteita, tiivistyslaitteita, ilmanvaihdon säätölaitteita sekä lämpötilan säätölaitteita ja keräysaltaita vuotojen varalta. Laite mahdollistaa erityisen helposti haihtuvan nesteen käsittelyn varmasti ja tarkasti. Lisäksi se mahdollistaa nesteen annostuksen siten, että peroksidivirta voidaan automaattisesti pysyttää riippuvana suulakepuristimen läpäisyvirrasta tai jopa sen tuotteen, joka on päällystettävänä tai eristettävänä, kulunopeudesta. Tällä tavoin seokseen ruiskutetun ristiliitântäagenssin ennalta määrätty prosenttimäärä pysyy vakiona riippumatta koneen nopeuden muutoksista.

Esitetyssä esimerkissä laite käsittää orgaanisen peroksidin varastosäiliön. Tämä säiliö voi olla jäähdytetty vettä kierrättämällä.

Täyttöpumppu 2 toimittaa peroksidia syöttösäiliöön 3, joka myös on jäähdytetty. Säiliö 3 on yhdistetty annostuspumppuun 4, jonka ohi on kytketty paineen rajoitus- tai alennusventtiili 5. Hydropneumaattiset vaimentimet 6 absorboivat pumppauksesta johtuvat sykkeet. Per-

oksidi kulkee sitten virtausmäärän havaitsimen eli virtausmittarin 7 kautta, joka on yhdistetty rotametriin 8 sähkövaroventtiiliin 9 kautta. Laitteet 3, 4, 5, 6, 7, 8 ja 9 on kaikki suljettu tiiviiseen koteloon 10, joka pysytetään alipaineessa imurin 11 avulla, ja turvalaitteet 12 säättävät imua ja lämpötilaa kotelossa 10.

Kotelosta 10 lähtevä peroksidi saapuu johtoa 13 myöten toisen sähköventtiiliin 14 kautta suulakepuristimen 16 ruiskutuksen sisään tulopäähän 15 ja menee siitä sisään yhtä aikaa suppilosta 17 saapuvan risti-liitettävän seoksen kanssa. Syöttösäiliön 3 käynnistys suoritetaan käynnistämällä pumppua 2 käyttävä moottori 18 käsin tai automaattisesti pinnan korkeutta ilmaisevan uimurin 19 avulla, joka vaikuttaa magneettisesti moottorin 18 käynnistysvirran katkaisimiin 20.

Annostuspumppua 4 käyttää nopeussäätöinen moottori 21, jota ohjaa antureiden 22 ja säätöpiirin 23 välityksellä joko suulakepuristetun tuotteen nopeus suulakepuristimen 16 poistopäässä tai puristimen käyntinopeus, tai vielä käsiteltävän seoksen syöttönopeus.

Myös virtausmittarista 7 lähtee signaali piiriin 23 ruiskutuksen säädön parantamiseksi, erityisesti ylisuurten virtausmäärien välttämiseksi.

Niin kuin näkyy, juuri selitetyn laitteen avulla voidaan nestemäistä peroksidia annostaen ruiskuttaa suulakepuristimen syöttösuppilon alapäähän pysyttäen käsiteltävään seokseen ruiskutetun peroksidin prosenttimäärä vakiona vaihdelkoonpa suulakepuristimen nopeus miten hyvänsä.

Siinä tapauksessa, että peroksidi alunperin on kiinteää, se voidaan sulattaa astiassa, jota lämmitetään kuumaa väliainetta (vettä, öljyä jne.) kierrättämällä, ilman mitään kuumaa kohtaa kuten liekkiä, kuumentavaa sähkövastusta, joka voisi aiheuttaa peroksidin syttymisen vaaran.

Nestemäiseksi saatettu peroksidi ruiskutetaan sitten suoraan suulakepuristimen sisään tulopäähän annostus- ja säätölaitteen avulla, joka ilmastoidaan kierrättämällä kuumaa ilmaa, jonka lämpötila pysytetään peroksidin sulamispistettä korkeampana. Se piiri, jossa peroksidi kiertää, voi koostua kaksivaippaisesta putkesta, jolloin peroksidi kiertää sisäkanavassa ja riittävän lämmin lämmitysneste sitä ympäröivässä ulkopuolisessa ja ulommassa kanavassa.

Patenttivaatimus

Menetelmä suulakepuristustuotteiden valmistamiseksi ristiliitetyistä orgaanisista yhdisteistä, jossa menetelmässä suulakepuristimen sisääntulopäähän johdetaan samanaikaisesti jatkuvasti ristiliitettävää yhdistettä ja ristiliitosaineena toimivaa nestemäistä orgaanista peroksidia, joka on haihtuvaa ja syttyvää, t u n n e t t u siitä, että peroksidi syötetään jäähdytetystä säiliöstä ja johdetaan ilmakehän paineessa.

Patentkrav

Förfarande för framställning av strängsprutade produkter av tvärförbundna organiska föreningar, vid vilket förfarande i inmatningsändan av en strängsprutanordning inledes samtidigt kontinuerligt en förening som skall tvärförbindas och en som tvärförbindningsämne verkande peroxid i vätskeform som är flyktig och lättantändlig, k ä n n e t e c k n a t av att peroxiden matas från en avkyld behållare och ledes fram under atmosfäriskt tryck.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 157 761 (B 29 B 1/04).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 360 617 (B 29 B 5/00), 1 319 305 (B 29 G 2/02), 1 129 335 (B 29 F 3/02). USA(US) 3 814 388 (B 29 B 1/04).

