

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 893411 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **893411**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 8/00
C08F230/08
C08L 43/04
C08L 23/08
C08K 5/10
H01B 3/30**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.07.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.07.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.01.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoiikeus - Prioritet - Priority

13.07.1988 GB 8816658

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Borealis Holding A/S, Lyngby Hovedgade 96, 2800 Lyngby, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bullen, David John, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Silloittuva silylipolymeerikoostumus

Tvärbindbar silylpolymerkomposition

Muototuotteiksi lämpömuovattava silloittuva silyylipolymerikoostumus

5 Esillä oleva keksintö koskee silloittuvia orgaanisia polymeerikoostumuksia. Erityisemmin keksintö liittyy silloittuviin koostumuksiin, jotka koostuvat hydrolysoituvia silaaniryhmiä sisältävistä orgaanisista polymeereista, jotka voidaan lämpömuovata muototuotteiksi, kuten kaapelieristeeksi tai putkiksi, ja silloittaa sen jälkeen
10 saattamalla tuotteet kosketuksiin veden tai höyryn kanssa niin kutsutun "silanolikondensaatiokatalyytin" läsnä ollessa.

On tunnettua, että orgaaniset polymeerit, jotka sisältävät hydrolysoituvia silaaniryhmiä, voidaan silloittaa veden vaikutuksesta, edullisesti käyttäen silanolikondensaatiokatalyyttiä. Tunnetaan lukuisia menetelmiä tällaisten silloittuvien orgaanisten polymeerien valmistamiseksi. Eräässä menetelmässä kopolymeroidaan tyydyttymättömiä orgaanisia monomeereja, esimerkiksi etyleenisesti tyydyttymättömiä vinyylimonomeereja, tyydyttymättömien, hydrolysoituvia ryhmiä sisältävien silaaniyhdisteiden kanssa. Esimerkkejä tästä menetelmästä on esitetty julkaisuissa GB-A-2 028 831 ja GB-A-2 039 513, joissa esitetään silloittuvan kopolymerin valmistus eteenistä ja etyleenisesti tyydyttymättömästä silaaniyhdisteestä kopolymeroimalla monomeerit suhteellisen korkeassa lämpötilassa ja paineessa vapaaradikaalipolymerointi-initiaattorin läsnäollessa. Toinen esimerkki tästä kopolymerointimenetelmästä on esitetty julkaisussa GB-A-1 415 194, jossa esitetään
30 silloittuvan kopolymerin valmistus saattamalla kosketuksiin eteeni ja terminaalisesti tyydyttymätön silaaniyhdiste, valinnaisesti toisen olefiinisesti tyydyttymättömän komonomeerin kanssa, tietyn määrätyn Ziegler-katalyytin kanssa polymerointiolosuhteissa, joissa edullisesti käytetään alhaista lämpötilaa ja painetta.
35

On tunnettua myös, että veden ja silanolikondensaatiokatalyytin vaikutuksesta silloittuvat polymeerit voidaan valmistaa oksastamalla tyydyttymätön silaaniyhdiste ennalta muodostettuun polymeerimateriaaliin. Tämän tyyppiset oksastusmenetelmät voidaan suorittaa kuumentamalla yhdessä peruspolymeeriä, esimerkiksi polyeteeniä, tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, oksastusinitiaattoria ja valinnaisesti silanolikondensaatiokatalyyttiä olosuhteissa, joissa tyydyttymätön silaaniyhdiste oksastuu peruspolymeeriin. Esimerkkejä tästä menetelmästä on esitetty julkaisuissa GB-A-1 357 549, GB-A-1 234 034 ja GB-A-1 286 460. Esimerkkejä kaupallisista menetelmistä, joissa tämäntyyppistä oksastusreaktiota käytetään, ovat SIOPLAS ja MONOSIL-menetelmät. (SIOPLAS ja MONOSIL ovat rekisteröityjä tavaramerkkejä). SIOPLAS-menetelmässä peruspolymeeri kuumennetaan tyydyttymättömän silaanin kanssa oksastusinitiaattorin läsnäollessa ja tuote suulakepuristetaan ja pelletoidaan, jolloin saadaan pelletoitu silaani-oksastettu kestomuovipolymeeri. Pelletoitu polymeeri voidaan sitten syöttää silanolikondensaatiokatalyytin kanssa lämpömuo-
vusprosessiin muototuotteiden valmistusta varten. Nämä muototuotteet silloitetaan sitten altistamalla ne vedelle tai höyrylle. MONOSIL-menetelmässä peruspolymeeri, tyydyttymätön silaani, oksastusinitiaattori ja silanolikondensaatiokatalyytti syötetään samanaikaisesti erityiseen ekstruuderiiin, jossa oksastus tapahtuu "in situ" ja silloitettavat tuotteet, esim. kaapelit tai putket, suulakepuristetaan suoraan. Nämä tuotteet voidaan silloittaa altistamalla ne vedelle tai höyrylle silanolikondensaatiokatalyyttiä käyttäen.

Muita tunnettuja menetelmiä sellaisten polymeerimateriaalien muodostamiseksi, joissa on hydrolysoituvia silaaniryhmiä, ovat mm. "vaihtoesteröinti"-menetelmät, joissa vaihdettavia funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi alkok-

siryhmiä (joita on esimerkiksi eteeni/etyyliakrylaattikopolymeerissä) tai karboksylaattiryhmiä (joita on esimerkiksi eteeni/vinyyliaasetattikopolymeerissä) sisältävä kopolymeri käsitellään sopivalla silaaniyhdisteellä erityisen esterivaihtajakatalyytin läsnäollessa.

Esimerkiksi EP-patenttihakemuksessa 4 752 esitetään menetelmä vedessä kovettuvien silaanimodifioitujen alkeenialkyyliakrylaattikopolymerien valmistamiseksi, jossa menetelmässä alkeenialkyyliakrylaattikopolymeri, esim. eteenietyyliakrylaatti, reagoi silaanin kanssa organotitaattikatalyytin, esim. titaanitetraisopropylaatin, läsnäollessa. Esimerkkejä sopivista silaaniyhdisteistä, joita voidaan käyttää tässä menetelmässä, ovat asetoksi-propyyli-trimetoksisilaani, asetoksi-propyyli-trietoksisilaani, meta-kryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, akryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, metakryloksi-propyyli-trietoksisilaani sekä akryylioksi-propyyli-trietoksisilaani. Eräässä toisessa vaihtoesteröintiesimerkkimenetelmässä eteeni/vinyyliaasetattikopolymeri voi reagoida sopivan silaaniyhdisteen kanssa, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä ja esteröityjä karboksyylihaporyhmiä, jotka vaihtuvat kopolymerin asetaattiryhmien kanssa. Sopiva silaaniyhdiste on 4-(tri(m)etoksisilyyli)butaanihapon (m)etyyliesteri.

Polysiloksaani-modifioidut kopolymerit, jotka valmistetaan antamalla alkeeni-alkyyliakrylaattia ja polysiloksaania sisältävän seoksen reagoida organotitanaattikatalyytin läsnäollessa, ovat myös tunnettuja. Esimerkiksi EP-patentissa 49 155 esitetään tällaisen polysiloksaanimodifioidun kopolymerin valmistus, ja EP-patenttihakemuksessa 120 115 esitetään polysiloksaanista ja organotitanaatista muodostuva koostumus ja sen käyttö kyseisten polysiloksaani-modifioitujen alkeeni-alkyyliakrylaattikopolymerien valmistuksessa.

Vaikka polysiloksaani-modifioidut alkeeni-alkyyliakrylaattikopolymerit ovat vesikovetteisia, niiden mole-

kyylirakenne on hyvin erilainen verrattuna polymeereihin, jotka on valmistettu käyttäen monomeerisia silaaneja. EP-patentin 49 155 mukaan polysiloksaanin käytöllä on se etu, että polysiloksaani-modifioidut alkeeni-alkyyliakrylaattikopolymeerit ovat vapaita ei-toivotuista haihtuvista yhdisteistä.

Esillä oleva keksintö koskee silloittuvia orgaanisia polymeereja, joissa on sivuketjuina hydrolysoituvia silaaniryhmiä, joita ei ole johdettu polysiloksaanista. Nämä polymeerit, joihin tästedes viitataan nimellä "silyylipolymeerit", voidaan valmistaa, kuten edellä esitettiin, kopolymeroimalla tyydyttymätön orgaaninen monomeeri tyydyttymättömän, hydrolysoituvia ryhmiä sisältävän silaaniyhdisteen kanssa, oksastamalla tyydyttymätön silaaniyhdiste edeltä valmistettuun polymeerimateriaaliin tai vaihtoeesteröintimenetelmillä käyttäen monomeerista silaania, esim. siten kuin on esitetty EP-patenttihakemuksessa 4 752. Silyylipolymeerit voidaan työstää lukuisiksi erilaisiksi tuotteiksi tavanomaisilla menetelmillä, esimerkiksi suulakepuristus-, ruiskupuristus-, puhallusmuovaus- ja kalvonpuhallusmenetelmillä. Silloitusvaihe suoritetaan tavallisesti tuotteen työstön jälkeen, koska silloittunutta polymeeria ei voida yleensä lämpömuovata tyydyttävästi.

Silyylipolymeereihin liittyvä ongelma on, että lämpömuovauksen aikana ne voivat silloittua ennenaikaisesti, mikä johtaa vaikeuksiin tuotteiden valmistuksessa tai epätyydyttäviin fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin tuotteessa. Ongelma on erityisen vakava valmistettaessa suulakepuristettuja johdin- ja kaapelieristeitä, joissa on tärkeää, että suulakepuristetun eristekerroksen pinta ei oleellisesti ole karhea. Johdin- ja kaapelieristeet, joiden pinta on suhteellisen karhea, voivat vaurioitua mekaanisesti (esimerkiksi puhjeta ja kuhmuuntua), jolloin eristys epäonnistuu. Karheus voi aiheuttaa myös sähköistä jännitystä ja eristeen pettämistä korkeaajännitesovellutuksissa.

Eräs menetelmä ennenaikaisen silloittumisen vähentämiseksi, joka on esitetty julkaisussa GB-A-1 357 549, on muovata tai suulakepuristaa silyylipolymeerituotteet ilman silanolikondensaatiokatalyyttiä ja saattaa valmistettu
5 tuote sitten kosketuksiin tinakarboksylaatin vesidisersion tai -liuoksen kanssa silloittumisen aikaansaamiseksi. Monissa sovellutuksissa on kuitenkin edullista sisällyttää silanolikondensaatiokatalyytti yhtenä komponenttina polymeerikoostumukseen, koska silloin päästään yleensä suurem-
10 paan silloittumisnopeuteen ja täydellisempään silloittumiseen erityisesti poikkileikkaukseltaan paksuissa tuotteissa.

Tämä keksintö koske silloittuvia silyylipolymeerikoostumuksia, joiden taipumus ennenaikaiseen silloittumiseen tuotteiden valmistuksen aikana on vähäisempi.
15

Keksinnön eräänä tarkoituksena on näin ollen muototuotteiksi lämpömuovattava silloittuva silyylipolymeerikoostumus, joka voidaan silloittaa veden avulla, joka koostumus koostuu

- 20 (A) silyylipolymeerista,
(B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C₄-C₈-karboksyylihapon esteristä ja
(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytistä.

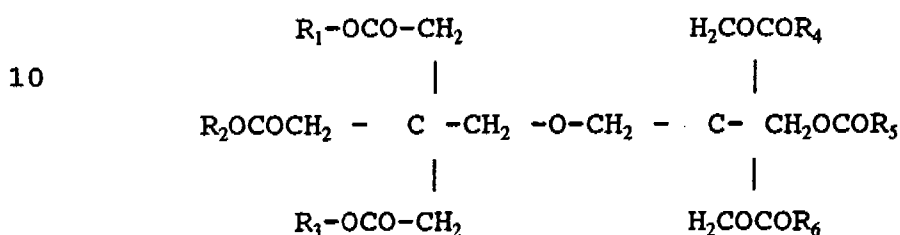
Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävä silyylipolymeeri on, kuten edellä mainittiin, orgaaninen polymeeri, joka sisältää hydrolysoituvia silaaniryhmäsivuketjuja, joita ei ole johdettu polysiloksaanista, ja joka silloittuu veden vaikutuksesta silanolikondensaatiokatalyytin läsnä ollessa. Erityisesti silyylipolymeeri voi
25 koostua pääasiassa polymeroituneista olefiiniyksiköistä. Edullisesti silyylipolymeeri on eteenipolymeeri, joka sisältää hydrolysoituvia silaaniryhmäsivuketjuja. Tällaiset eteenipolymeerit voivat koostua korkeintaan 30 paino-%:isesti muista monomeeriyksiköistä kuin silaaniyksiköistä.
30 Edullisesti eteenipolymeerit koostuvat kuitenkin alle 10

paino-%:isesti kyseisistä muista monomeereistä. Edullisim-
min silyylipolymeeri on kopolymeeri, joka koostuu ainoas-
taan eteeniyksiköistä ja silaaniyksiköistä. Esimerkkejä
sopivista silyylipolymeereistä ja viitteitä niiden valmis-
tusmenetelmistä on esitetty edellä. Edullisia silyylipoly-
meereja ovat ne, jotka on valmistettu kopolymeroimalla
eteeniä ja tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on
yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, edullisesti va-
paaradikaali-initiaattorin läsnäollessa ja mahdollisesti
yhdessä yhden tai useamman näiden kanssa kopolymeroituvan
monomeerin kanssa, tai ne, jotka on valmistettu oksaskopo-
lymeroimalla tyydyttymätöntä silaania peruspolymeeriin ok-
sastusinitiaattorin läsnä ollessa. Erityisen edullisia si-
lyylipolymeereja ovat ne, jotka on valmistettu kopolyme-
roimalla eteeniä ja tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä,
jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, mahdol-
lisesti yhdessä yhden tai useamman tyydyttymättömän yhdis-
teen kanssa, 150 - 400 °C:n lämpötilassa ja 100 - 400
MPa:n (1000 - 4000 barin) paineessa vapaaradikaali-ini-
tiaattorin läsnäollessa.

Näissä menetelmissä käytetty tyydyttymätön silaaniyhdiste on edullisesti sellainen, jonka yleinen kaava on $\text{XSi}^{\text{I}}_n\text{Y}_{3-n}$, missä X on etyleenisesti tyydyttymätön hydrokarbyyli- tai hydrokarbyloksiryhmä; X^{I} on alifaattinen tyydytetty hydrokarbyyliryhmä; Y on hydrolysoituva orgaaninen ryhmä; ja n on 0, 1 tai 2. X voi olla esimerkiksi vinyyli-, allyyli-, isopropenyyli-, butenyyli-, sykloheksenyyli- tai gamma-metakryloksi-propyyli-ryhmä. Y voi olla esimerkiksi metoksi-, etoksi-, formyloksi-, asetoksi-, propionylioksi-, alkyyliamino- tai aryyliaminoryhmä. X^{I} voi olla esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-, heksyyli-, oktyyli-, dekyyli- tai fenyyli-ryhmä. X on edullisesti vinyyli-ryhmä, Y on edullisesti metoksi-, etoksi- tai asetoksi-. Edullisia tyydyttymättömiä silaaniyhdisteitä ovat vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani ja vinyylitriasetoksisilaani.

Silyylipolymeerit sisältävät sopivasti 0,1 - 10 paino-%, edullisesti 0,5 - 5 paino-%, edullisemmin 0,7 - 2 paino-% kopolymeroituja tai oksastettuja yksiköitä tyydyttymättömästä silaaniyhdisteestä (laskettuna silyylipolymeerista).

Esterit, jotka ovat sopivia käytettäväksi keksinnön mukaisissa koostumuksissa, ovat seuraavan kaavan mukaisia:



jossa R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 ovat riippumattomasti lineaarisia tai haaroittuneita C_4 - C_8 -alkyyli-ryhmiä.

Edullisesti ryhmät R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 on valittu C_4 -, C_6 - ja C_8 -alkyyli-ryhmistä, ja edullisesti esteri muodostuu kyseisten alkyyli-ryhmien seoksesta. Dipentaerytritoliin ja C_4 -, C_6 - ja C_8 -karboksyylihapposeoksen muodostama esteri on kaupallisesti saatavana BP Chemicalsilta kauppanimellä Bisoflex OBC (BISOFLEX on tavaramerkki).

Esterin kiehumispiste 500 Pa:ssa on edullisesti ainakin 200 °C, edullisemmin ainakin 220 °C. Edullisesti se on nestemäinen 20 °C:ssa tai sen alapuolella. Esterin viskositeetti on edullisesti alle 300 mPas 20 °C:ssa ja alle 15 mPas 100 °C:ssa.

Esteri- ja silanolikondensaatiokatalyyttimäärien välinen moolisuhde on sopivasti välillä 10:1 - 1:3, edullisesti 6:1 - 1:2, edullisemmin 6:1 - 3:1.

Erityiset esterin ja muiden komponenttien yhdistelmät, jotka muodostavat käyttökelpoisia "prekursoreita" keksinnön mukaisille koostumuksille, voivat koostua esimerkiksi:

1. Esterin ja silanolikondensaatiokatalyytin seoksesta.

2. Seoksesta, joka koostuu esteristä, hydrolysoituvasta tyydyttymättömästä silaaniyhdisteestä, peroksidi-oksas-

5 3. Perusseoksesta, joka koostuu esteristä ja sopivasta polymeerisestä kantajasta, esimerkiksi LD-polyeteenistä.

4. Perusseoksesta, joka koostuu esteristä, silanolikondensaatiokatalyytistä ja sopivasta polymeerisestä kantajasta, esimerkiksi LD-polyeteenistä.

10 Perusseokset voivat mahdollisesti sisältää muita aineosia, esimerkiksi antioksidanttia, prosessistabilisointoreita ja vastaavia.

15 Prekursoria (1) voidaan sopivasti käyttää sekoittamalla esteri ja silanolikondensaatiokatalyytti suoraan eteeni/tyydyttymättömän silaani -kopolymeeriin tai polyeteenin ja tyydyttymättömän silaanin oksaspolymeeriin sulaprosessoinnin aikana. Prekursoria (2) voidaan käyttää esimerkiksi silloittuvien, polyeteenin ja tyydyttymättömän silaanin oksaspolymeeriin perustuvien tuotteiden suoraan tuotantoon käyttäen esimerkiksi sen tyyppisiä ekstruusiolaitteita kuin on kuvattu julkaisussa GB-A-1526398 (BICC Limited and Etablissements Maillefer SA).

25 Prekursori 3 voidaan esimerkiksi sekoittaa silanolikondensaatiokatalyytin ja silyylipolymeerin perusseokseen ennen sulatyöstöä tuotteeksi tai sen aikana. Samoin prekursori 4 voidaan sekoittaa silyylipolymeeriin ennen sulatyöstöä tuotteeksi tai sen aikana.

30 Mitä tahansa alalla tunnettua silyylipolymeerien silloitukseen tarkoitettua organometallisilanolikondensaatiokatalyyttiä voidaan sopivasti käyttää esillä olevassa keksinnössä. Niitä voidaan käyttää tavallisesti käytettyinä määrinä. Esimerkkejä sopivista organometallisilanolikondensaatiokatalyyttiryhmistä ovat esimerkiksi lyijyn, koboltin, raudan, nikkelin, sinkin ja tinan kompleksit tai karboksylaattit. Erityisiä esimerkkejä silanolikondensaatiokatalyyteistä ovat dibutyylitinadilauraatti, dibutyyli-

tinadiasettaatti, dibutyylitinadioktoatti, tina-asettaatti, tinakaprylaatti, lyijynaftenaatti, sinkkikaprylaatti, kobolttinaftenaatti; tinan karboksylaattit ovat edullisia. Erityisen edullisia silanolikondensaatiokatalyyttejä ovat

5 dialkyyylitinakarboksylaattit, esimerkiksi dibutyylitinadi-lauraatti, dibutyylitinadipalmitaatti, dibutyylitinadi-stearaatti, dioktyylitinadilauraatti ja dibutyylitinadima-leaatti.

Keksinnön mukaisessa silloittuvassa koostumuksessa

10 käytettävä silanolikondensaatiokatalyytin määrä on sopi-vasti 0,0001 - 0,5 moolia, edullisesti 0,0005 - 0,05 moo-lia yhtä silyylipolymeerissä olevaa hydrolysoituvaa silyy-liyksikkömoolia kohti.

Yleisesti ottaen silanolikondensaatiokatalyytin

15 määrä on 0,01 - 5 paino-%, edullisimmin 0,03 - 0,2 paino-% suhteessa silyylipolymeerin määrään koostumuksessa.

Keksinnön mukainen koostumus, joka muodostuu silyy-lipolymeeristä, dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4 - C_8 -karboksyylihapon esteristä ja silanolikondensaatioka-

20 talyytistä ja/tai joistakin muista koostumuksen lisäai-neista, voidaan valmistaa erilaisilla menetelmillä mukaan-luettuna esimerkiksi aineosien suora sekoitus tai seosta-minen, perusseos-menetelmien käyttö, tai silyylipolymeerin muodostus "in situ"-oksastuksella esterin läsnäollessa,

25 tai esteristä ja silanolikondensaatiokatalyytistä muodos-tuvan seoksen suora ruiskutus erikseen tai seoksena silyy-lipolymeerisulatteeseen.

Keksintö koskee menetelmää sellaisen koostumuksen valmistamiseksi, joka voi silloittua veden avulla, jossa

30 menetelmässä sekoitetaan keskenään:

(A) silyylipolymeeri,

(B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4 - C_8 -karbok-syylihapon esteri ja

(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti.

35 Keksintö koskee myös menetelmää koostumuksen val-

mistamiseksi, joka voi silloittua veden vaikutuksesta, jossa menetelmässä sekoitetaan keskenään:

(A) komponentit, jotka reagoidessaan keskenään muodostavat silyylipolymeerin,

5 (B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4-C_8 -karboksyylihapon esteri ja

(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti

ja asetetaan seos olosuhteisiin, joissa komponentit (A) reagoivat muodostaen silyylipolymeerin. Komponentit, jotka
10 keskenään reagoidessaan muodostavat silyylipolymeerin, voivat olla esimerkiksi polymeeri, kuten polyeteeni, tyydyttymätön silaaniyhdiste, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, ja oksastusinitiaattori, jotka keskenään reagoidessaan muodostavat oksaskopolymeerin. Vaihtoehtoisesti komponentit voivat olla sellaisia, jotka muo-
15 dostavat silyylipolymeerin vaihtoesteröinnin kautta. Koostumus voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla kosketuksiin raemuodossa (esim. pulverina tai pelletteinä) oleva silyylipolymeeri esterin ja organometallisilanolikondensaatiokatalyytin kanssa sellaisissa olosuhteissa, että
20 esteri ja silanolikondensaatiokatalyytti absorboituvat polymeerirakeisiin. Haluttaessa muita lisäaineita, esimerkiksi hapettumisenestoainetta, voidaan absorboida polymeeriin käyttäen samantyyppistä "imeytys"-menetelmää. Siten
25 haluttaessa polymeerirakeet voidaan kaataa seokseen, joka koostuu esteristä, silanolikondensaatiokatalyytistä ja hapettumisenestoaineesta, kunnes lisäaineiden absorboituminen on olennaisen täydellistä. Absorptionopeutta voidaan nostaa korottamalla lämpötilaa ja/tai voimakkaalla sekoituksella niin haluttaessa. Valinnaisesti voidaan käyttää absorptiotäyteaineita, kuten esimerkiksi liitua, piitä tai talkkia, auttamaan katalyytin ja esterin absorboitumista
30 koostumukseen.

Vielä eräässä keksinnön mukaisen koostumuksen valmistusmenetelmässä esteri ja silanolikondensaatiokatalyyt-
35

ti ja mahdolliset muut lisäaineet, joita koostumuksen halutaan sisältävän, voidaan sisällyttää perusseokseen ennen perusseoksen yhdistämistä silyylipolymeeriin tai komponentteihin, jotka yhdessä reagoidessaan muodostavat silyylipolymeerin "in situ".

Siinä tapauksessa, että silyylipolymeeri valmistetaan oksastamalla tyydyttymätön silaani peruspolymeeriin, esimerkiksi LD-polyeteeniin, lineaariseen LD-polyeteeniin, eteeni/etyyliakrylaatti-kopolymeeriin tai eteeni/vinyyliasettaatti-kopolymeeriin, esterit voidaan esimerkiksi tuoda peruspolymeeriin ennen oksastusreaktion suorittamista tai sen aikana.

Keksinnön mukainen silloittuva koostumus, joka muodostuu silyylipolymeeristä, esteristä, silanolikondensaatiokatalyytistä ja mahdollisista muista lisäaineista, voidaan valmistaa esimerkiksi suoraan silloittuvan lopullisen tuotteen muotoon suulakepuristamalla peruspolymeeri, esim. polyeteeni, yhdessä esterin, hakemuksessa aiemmin esitetyn tyyppisen tyydyttymättömän silaaniyhdisteen, vapaaradikaalikatalyytin, esim. oksastusinitiaattorin (esim. orgaaninen peroksidi) ja silanolikondensaatiokatalyytin kanssa. Tätä menetelmää voidaan soveltaa esimerkiksi hyvin tunnetussa MONOSIL (RTM)prosessissa eristettyjen johtimien ja kaapeleiden valmistamiseksi.

Keksinnön mukainen koostumus voi sisältää lisäaineita, joita alalla tavanomaisesti käytetään. Esimerkkejä tällaisista lisäaineista ovat hapettumisenestoaineet, täyteaineet, metallideaktivaattorit (esim. salisyylialdehydioksiimi tai hydratsiini), voiteluaineet, vedettömät hidas-timet, vaahdotusaineet, palamisenestoaineet ja pigmentit. Tämän tyyppiset lisäaineet lisätään koostumukseen joko suoraan tai perusseostustekniikalla.

Koostumukseen voidaan sekoittaa myös muita yhteensopivia polymeerimateriaaleja, esimerkiksi polyeteeniä, polypropeenia, eteeni/etyyliakrylaatti-kopolymeeria ja eteeni/1-olefiini-kopolymeeria (esim. LLDPE).

Keksinnön mukaista koostumusta voidaan käyttää valmistettaessa silloitettavia tuotteita käyttäen tavanomaisen silyylipolymeerituotteiden valmistuksesta tunnettua teknologiaa. Esimerkiksi koostumusta voidaan käyttää puhallusmuovauksessa, ruiskupuristuksessa, kalvonpuhalluksessa, kalanteroinnissa, suulakepuristuksessa, pyörömuovauksessa ja ekstruusiopäälllystystekniikassa. Koostumus on erityisen edullinen johtimien ja kaapeleiden päälllystyssovellutuksissa. Johtimien ja kaapeleiden eristeet, jotka on valmistettu ekstruusiopäälllystämällä keksinnön mukaisia koostumuksia käyttäen, silloittuvat nopeammin vallitsevissa paine-, lämpötila- ja kosteusolosuhteissa.

Keksintö koskee dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4 - C_8 -karboksyylihapon esterin käyttöä ennen aikaisen silloittumisen hidastamiseen koostumuksissa, jotka muodostuvat silyylipolymeeristä ja silanolikondensaatiokatalyytistä.

Keksinnön mukaisista koostumuksista valmistetut tuotteet voidaan silloittaa helposti altistamalla ne vedelle, joka voi olla nesteen, höyryn tai kostean ilman muodossa.

Keksintöä kuvataan seuraavien esimerkkien ja vertailukokeiden avulla.

Esimerkit 1 - 5 ja vertailukokeet A ja B

Dibutyylitinadilauraatti ja dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4 - C_8 -karboksyylihapon esterin sekoitettiin keskenään erilaisina määrinä, jolloin saatiin sarja erilaisen moolisuhteen omaavia seoksia. Esteri oli kaupallinen tuote, jota myy BF Chemicals Limited kauppanimellä Bisoflex OBC (BISO FLEX on tavaramerkki). Bisoflex OBC:n kiehumispiste on yli 250 °C 500 Pa:n paineessa ja sen viskositeetti on 170 mPas 100 °C:ssa ja 9,5 mPas 20 °C:ssa. Kunkin seoksen kosteus pitoisuus määritettiin käyttäen Mitsubishi CA-02 kosteusmittaria. Seokset suljettiin sitten ilmatiiviisiin pulloihin, jotta ilmassa olevan veden enempi absorboituminen estyisi.

Seokset lisättiin 100 g:n silaanikopolymeerinäytteisiin riittävinä määrinä, jotta kukin silloittuva silyylipolymeerikoostumus sisälsi 0,1 paino-osaa silanolikondensaatiokatalyyttiä sataa silaanikopolymeerin paino-osaa kohti. Silaanikopolymeeri oli eteenin ja vinyylitrimetoksisilaanin kopolymeeri, joka sisälsi 1,5 paino-% kopolymeroituneita vinyylitrimetoksisilaaniyksiköitä. Kukin silloitettavista koostumuksista sekoitettiin perusteellisesti lasitulppapullossa käyttäen Microid-pulloravistajaa ja suulakepuristettiin sitten käyttäen 18:1, 25,4 mm:n (1,0 tuuman) Brabender-ekstruuderia, jossa oli vakio 3:1-puristussuhteen "polyeteeni"-ruuvi ja 1,016 mm:n (0,25 tuuman) sauvasuulake. Ekstruuderin putken lämpötilat suppilosta suulakkeeseen oli asetettu 140 °C, 160 °C ja 180 °C:seen. Itse suulake pidettiin 220 °C:ssa. Ruuvien nopeus oli 30 rpm, jolloin viipymäaika oli noin 3,5 minuuttia. Suulakepuristettu tuote jäähdytettiin nopeasti puhaltamalla kylmää ilmaa siihen. Ulosvetoyksikköä käytettiin pitämään sauvan halkaisija oleellisesti vakiona, ekstruuderin huuhdottiin lisääaineettomalla LD-polyeteenillä, kunnes geeliä ei todettu olevan suulakepuristetuotteessa. LD-polyeteenin sulavirtausindeksi oli 9 dg/min ja tiheys 926 kg/m³.

Suulakepuristusolosuhteet valittiin ennen aikaista kovetusvaikutusta korostaviksi, jotta esterin edullinen vaikutus voitaisiin helpommin arvioida. 48 tuntia silloituvan silyylipolymeerikoostumuksen suulakepuristuksen jälkeen näytteiden geelipitoisuus analysoitiin. Geelipitoisuus määritettiin ASTM D 2765 -perustuvalla testimenetelmällä käyttäen ksyleeni-isomeeriseosta, jonka kiehumispiste oli 140 °C. Näin saatiin mitattua silloittuneisuuden määrä, jota oli tapahtunut sekä suulakepuristuksen aikana että sitä seuraavina 48 tuntina; sellaisena sitä voitiin pitää osoituksena koostumuksen kovettumistaipumuksesta vallitsevissa olosuhteissa, ts. ilmanpaineessa, noin 20 °C lämpötilassa ja 60 - 75 %:n suhteellisessa kosteudessa. Kosketusarvion perusteella, joka tehtiin kustakin silloit-

tuvasta koostumuksesta suulakepuristetun tuotteen pinnasta, valittiin keskimääräiseltä karheudeltaan edustavat näytteet ja pinnan karheus mitattiin käyttäen Talysurf 4 mittauslaitetta, jota myy Rank Taylor Hobson (Talysurf on tavaramerkki). Talysurf 4 -laitteen suunnittelu perustuu hyvin kokeiltuihin ja varmistettuihin periaatteisiin ja se on yhdenmukainen brittiläisen standardin 1134:1961 kanssa. Talysurf-laitteessa käytetään teräväkärkistä neulaa pinta-profiilin epätasaisuuksien jäljittämiseen. Tasainen liuku- tai luisukappale on koekappaleena. Poimija, jossa on neula ja liuku- tai luisukappale, kulkee pokki suulakepuristetun tuotteen pinnan vaakasuoran etäisyyden ollessa 90 mm. Muuntojärjestelmää käyttäen neulan ylös-alas-liikkeet, jotka vastaavat liuku- tai luisukappaletta, muutetaan vastaaviksi muutoksiksi sähköisessä jännitteessä, jota vahvistettiin ja käytettiin ohjaamaan piirturia, joka antoi graafisen esityksen suulakepuristetun tuotteen pinnan profiilista. Tietokonetta käytettiin laskemaan pinnan karheusarvo, joka on graafisen esityksen profiilin pituus, mikroneina, jaettuna neulan ylittämän vaakasuoran pinnan pituudella, ts. 90 mm:llä.

Pinnan karheusarvo ja geelipitoisuus kullekin suulakepuristetulle silloittuvalle silyylipolymeerikoostumukselle on esitetty taulukossa 1.

Vertailun vuoksi tulokset on annettu myös silaanikopolymeerille yksinään (vertailukoe A), silaanikopolymerille, jossa oli 0,1 paino-% dibutyylitinadilauraattia mutta ei esterä (vertailukoe B).

Vertailukokeet A ja B osoittavat selvästi silanoli-kondensaatiokatalyytin vaikutuksen suulakepuristetun tuotteen pinnankarheuteen. Esimerkit 1 - 5 osoittavat, että pinnan karheutta voidaan alentaa huomattavasti käyttämällä esterä, joka koostuu pentaerytritolistä ja C₄-C₈-karboksyylihapposeoksesta. Parhaat tulokset saavutettiin dibutyylitinadilauraatti:esteri-suhteen ollessa 1:4.

TAULUKKO 1

5	Esimerkki tai vertai- lukoe	Moolisuhde dibutyyli- tinadilau- raatti:aro- maattinen es- teri	Dibutyyylitina- dilaauraatti/ aromaattinen esteri- seoksen kosteuspitoi- suus (ppm)	Geelipitoi- suus 48 tunnin jäl- keen (%)	Pinnan karheus
10	A	-	-	0,2	9,26
	B	-	1000	44,2	45,14
	1	1:1	800	29,1	28,64
	2	1:2	700	26,1	28,87
	3	1:3	600	27,0	26,29
	4	1:4	600	26,2	12,22
15	5	1:5	600	24,0	17,79

16

Patenttivaatimukset

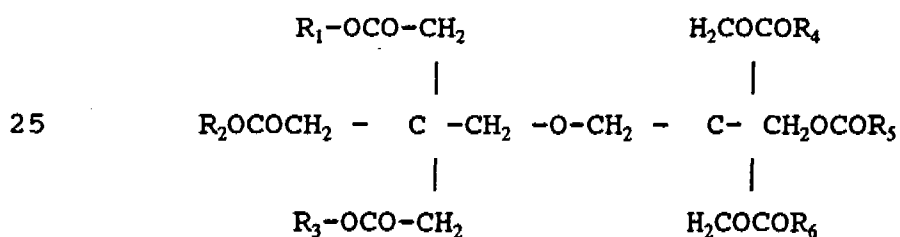
1. Muototuotteiksi lämpömuovattava silloittuva si-
lyylipolymeerikoostumus, joka voidaan silloittaa veden
5 avulla, t u n n e t t u siitä, että se koostuu:

- (A) silyylipolymeerista,
- (B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C₄-C₈-karbok-
syylihapon esteristä ja
- (C) organometalli-silanolikondensaatiokatalyytistä.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että silyylipolymeeri on eteenipo-
lymeeri, joka sisältää hydrolysoituvia sivuketjiryhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että silyylipolymeeri on valmis-
15 tettu kopolymeroimalla eteeniä ja tyydyttymätöntä vinyylisilaaniyhdistettä, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä, 150 - 400 °C:n lämpötilassa ja 100 - 400 MPa:n (1000 - 4000 barin) paineessa käyttäen vapaaradikaali-initiaattoria.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen
20 koostumus, t u n n e t t u siitä, että esteri on seuraavan yleiskaavan mukainen:



missä ryhmät R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ ja R₆ ovat seoksia C₄-, C₆-
30 ja C₈-alkyyli-ryhmistä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen
koostumus, t u n n e t t u siitä, että silanolikonden-
saatiokatalyytti- ja esterimäärien välinen moolisuhde on
1:10 - 3:1.

35 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että se koostuu:

(A) eteenin ja tyydyttymättömän silaanin kopolymeerista, silaanin ollessa jokin seuraavista: vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani ja vinyylitriasetoksisilaani,

5 (B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4-C_8 -karboksyylihapon esteristä ja

(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytistä.

10 7. Menetelmä veden vaikutuksesta silloittuvan koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan keskenään:

(A) silyylipolymeeri,

(B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4-C_8 -karboksyylihapon esteri ja

(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti.

15 8. Menetelmä veden vaikutuksesta silloittuvan koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan keskenään:

(A) komponentit, jotka reagoivat keskenään silyylipolymeerin muodostaen,

20 (B) dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4-C_8 -karboksyylihapon esteri ja

(C) organometalli-silanolikondensaatiokatalyytti, ja asetetaan seos olosuhteisiin, joissa komponentit (A) reagoivat muodostaen silyylipolymeerin.

25 9. Dipentaerytritolin ja yhden tai useamman C_4-C_8 -karboksyylihapon muodostaman esterin käyttö ennen aikaisen silloittumisen hidastamiseen koostumuksessa, joka muodostuu silyylipolymeerista ja organometallisilanolikondensaatiokatalyytistä.

Patentkrav

1. Tvärbindbar silylpolymerkomposition som kan värmeformas till formartiklar och som kan tvärbindas medelst vatten, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av:

(A) en silylpolymer,

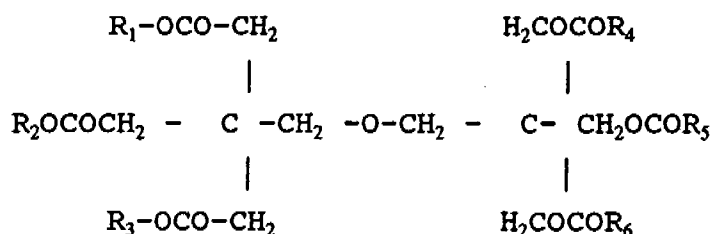
(B) en ester av dipentaerytritol och en eller flera C₄-C₈-karboxylsyror och

(C) en organometallsilanolkondensationskatalyt.

2. Komposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att silylpolymeren är en etenpolymer, som innehåller hydrolyserbara sidokedjegrupper.

3. Komposition enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att silylpolymeren framställts genom sampolymerisation av eten och en omättad vinylsilanförening med hydrolyserbara sidokedjegrupper, vid en temperatur av 150 - 400 °C och under ett tryck av 100 - 400 MPa (1000 - 4000 bar) genom användning av en friradikalinitiator.

4. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern har den följande allmänna formeln:



där grupperna R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ och R₆ är blandningar av C₄-, C₆- och C₈-alkylgrupper.

5. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan mängden silanolkondensationskatalyt och mängden ester är 1:10 - 3:1.

6. Komposition enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den består av:

- (A) en sampolymer av eten och en omättad silan som valts
bland följande: vinyltrimetoxisilan, vinyltriethoxisilan
5 och vinyltriacetoxisilan,
(B) en ester av dipentaerytritol och en eller flera C₄-C₈-
karboxylsyror och
(C) en organometallsilanolkondensationskatalyt.

7. Förfarande för framställning av en komposition
10 som kan tvärbindas med hjälp av vatten, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att man blandar ihop:

- (A) en silylpolymer,
(B) en ester av dipentaerytritol och en eller flera C₄-C₈-
karboxylsyror och
15 (C) en organometallsilanolkondensationskatalyt.

8. Förfarande för framställning av en komposition
som kan tvärbindas med hjälp av vatten, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att man blandar:

- (A) komponenter som reagerar med varandra och bildar en
20 silylpolymer,
(B) en ester av dipentaerytritol och en eller flera C₄-C₈-
karboxylsyror och
(C) en organometallsilanolkondensationskatalyt,
och underkastar blandningen till förhållanden, vari kompo-
25 nenterna (A) reagerar och bildar en silylpolymer.

9. Användning av en ester av dipentaerytritol och en
eller flera C₄-C₈-karboxylsyror för att fördröja förtidig
tvärbindning av kompositionen, vilken består av en silyl-
polymer och en organometallsilanolkondensationskatalyt.

HYV.NÄHT.

TUTKIMUSRAPORTTI[illegible]

