(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 18 288 T2** 2005.12.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 204 979 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 18 288.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/20194**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 953 668.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/008165**
(86) PCT-Anmeldetag: **26.07.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **01.02.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.05.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.02.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.12.2005**

(51) Int Cl.[7]: **H01B 3/30**
C08L 81/02

(30) Unionspriorität:
145539 P **26.07.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, SE

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
DEAN, M., David, West Chester, US; ARHART, James, Richard, Wilmington, US

(54) Bezeichnung: **POLYPHENYLENSULFIDLEGIERUNGSZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft thermoplastische Polymerlegierungszusammensetzungen, die bei Draht- und Kabelbeschichtungsanwendungen verwendbar sind. Die Erfindung betrifft konkret Polyphenylensulfid-Legierungszusammensetzungen, die bei Drahtbeschichtungsanwendungen verwendbar sind, die hohe Temperaturbeständigkeit und Flammverzögerungsvermögen erfordern.

BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN TECHNIK

[0002] Die Temperaturanforderungen an die Isoliermaterialien von Drähten und Kabeln, die unter der Motorhaube heutiger Hochleistungskraftfahrzeuge eingesetzt werden, nehmen weiter zu. Thermoplastisches Polyvinylchlorid (PVC), das in großem Umfang bei der Verkabelung von Kraftfahrzeugen verwendet wird, bietet Chemikalien- und Flammbeständigkeit, Isolierfähigkeit und angemessene Zähigkeit, leidet aber unter mangelnder Tauglichkeit für höhere Temperaturen und ökologischen Bedenken. Die Schwierigkeiten bei der Entsorgung und Wiederverwertung von PVC-Harz werden heute als schwerwiegende Probleme erkannt. Die Verbrennung führt zur Bildung erheblicher Mengen von Chlorwasserstoff und Schwermetallrückständen. Außerdem ist PVC nicht mit anderen Kunststoffen kompatibel, die bei der Herstellung von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, wodurch Probleme bei Wiederverwertungsprozessen entstehen.

[0003] Die Verkabelung heutiger Kraftfahrzeuge erfordert Tauglichkeit für hohe Temperaturen, gute Chemikalien- und Flammbeständigkeit, gute elektrische Eigenschaften, gute Flexibilität bei niedrigen Temperaturen und Zähigkeit. WO 93/08234 (Hausmann), veröffentlicht am 29. April 1993, bietet ein teilweise gepfropftes, flexibles thermoplastisches Gemisch auf der Basis von thermoplastischem Polyester, epoxidgruppenhaltigem Ethylencopolymer und eines Ionomers eines säuregruppenhaltigen Ethylencopolymers mit Hoch- und Tieftemperaturtauglichkeit, aber schlechter Flammbeständigkeit. Zusatz von Halogen kann Flammbeständigkeit liefern, wirft aber das oben beschriebene Umweltproblem auf.

[0004] Vernetzte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit hydratisierten Füllstoffen bieten Flammbeständigkeit ohne Halogen, aber die mäßige mechanische Zähigkeit schließt raumsparende dünne Beschichtungen in den heutigen eng gestalteten Motorräumen in Kraftfahrzeugen aus. Vernetzung mittels Peroxid oder Bestrahlung erhöht die Kosten. Im Fall der Peroxidvernetzung sind im Gegensatz zu thermoplastischen Systemen investitionsaufwendige Ausrüstungen erforderlich, wie z. B. Röhren für kontinuierliche Vulkanisation (CV).

[0005] Polyphenylensulfid (PPS) ist ein halbkristalliner technischer Hochtemperatur-Thermoplast mit hervorragender Chemikalienbeständigkeit, hoher Formbeständigkeitstemperatur, guten elektrischen Isoliereigenschaften und inhärenter Flammbeständigkeit ohne Halogen. Seine schlechte Flexibilität ist an seiner niedrigen Schlagfestigkeit und niedrigen Bruchdehnung erkennbar. Daher war die Verwendung von PPS in Draht- und Kabelanwendungen beschränkt, die Hochtemperaturtauglichkeit, Schlagfestigkeit und Flexibilität erfordern, wie z. B. bei der Verkabelung unter der Motorhaube von Kraftfahrzeugen.

[0006] In US-A-4871810 (Saltman) werden zähigkeitsverbesserte Legierungszusammensetzungen gelehrt, die gebildet werden, indem bestimmte Ethylencopolymere, bestimmten Polymerpfropfmittel, die reaktive Gruppen enthalten, die unter mindestens einer der Substanzen aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Epoxiden, Isocyanaten, Aziridin, Silanen, Alkylhalogeniden, α-Halogenketonen, α-Halogenaldehyden oder Oxazolin besteht, in der Schmelze mit einem Polymer vermischt werden, das unter Polyethylen, Polypropylen und einem Copolymer davon, Poly(buten-1), Poly-4-methylpent-1-en, Polystyrol und Copolymeren davon, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfid (PPS) und Polysulfon ausgewählt ist.

[0007] Legierungszusammensetzungen mit höherem Modul, die PPS enthalten, werden in US-A-5625002 (Toray) offenbart. Weder Saltman noch Toray befassen sich mit geeigneten Polyphenylensulfid-Legierungszusammensetzungen für flexible, hochtemperaturtaugliche, flammbeständige Anwendungen wie z. B. Drähte und Kabel.

[0008] Folglich besteht in der Technik ein Bedarf für eine flexible, zähe thermoplastische Zusammensetzung mit Hoch- und Tieftemperaturtauglichkeit, guten elektrischen Eigenschaften und Flammbeständigkeit, vorzugsweise ohne Halogen, zur Verwendung in Draht- und Kabelanwendungen, besonders bei Verkabelungen unter

der Motorhaube von Kraftfahrzeugen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] Fig. 1 zeigt ein Diagramm, das die Bruchdehnung als Funktion des GMA:MAA-Molverhältnisses für die Beispiele 1 und 3–14 darstellt.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung bietet eine Draht- und Kabelbeschichtung, hergestellt aus einer Zusammensetzung, die aufweist:

(a) mindestens 40 Gew.-% Polyphenylensulfid;

(b) 10 bis 50 Gew.-% eines Polymerpropfmittels, das ein Copolymer ist, bestehend aus mindestens 50 Gew.-% Ethylen; 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer reaktiven Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem ungesättigten Epoxid mit 4–11 Kohlenstoffatomen, und 0 bis 49 Gew.-% einer zweiten Komponente besteht, die unter mindestens einem Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat ausgewählt ist, wobei die Alkylgruppen 1–12 Kohlenstoffatome aufweisen; und

(c) 1 bis 20 Gew.-% eines Ethylencopolymers, das mindestens 50 Gew.-% Ethylen, 1 bis 35 Gew.-% einer säurehaltigen ungesättigten Monocarbonsäure und 0 bis 49 Gew.-% einer Komponente aufweist, die unter mindestens einer der Verbindungen Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylether, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid ausgewählt ist, und wobei ferner die Säuregruppen bis zu 100% durch ein Metallion neutralisiert sind;

und wobei das Molverhältnis der ersten reaktiven Komponente von (b) zu der Säure der Monocarbonsäure von (c) im Bereich von 1,0 bis 5,5 und das Massenverhältnis des Polymerpropfmittels von (b) zu dem Ethylencopolymer-Ionomer (c) im Bereich von 3:1 bis 20:1 liegt.

[0011] Ferner bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Beschichten eines Drahts oder Kabels mit einer Polymerzusammensetzung, mit den folgenden Schritten:

(a) Erhitzen der Polymerzusammensetzung zur Bildung einer Polymerschmelze;

(b) Extrudieren der Polymerschmelze um einen Draht oder ein Kabel herum, um einen beschichteten Draht oder ein beschichtetes Kabel zu bilden, wobei die Polymerzusammensetzung die oben erwähnten Zusammensetzungen aufweist.

DEFINITIONEN

[0012] Mit "teilweise gepfropft" bzw. "teilweise anpolymerisiert" ist gemeint, daß in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung das Ethylencopolymer (c) die begrenzende Komponente ist, so daß die Pfropfreaktion zwischen dem Pfropfmittel (b) und dem Ethylencopolymer (c) durch den Anteil der Säurefunktionalität des Ethylencopolymers beschränkt wird, d. h. die Verwendung von mehr Ethylencopolymer, als hierin durch die Patentansprüche zugelassen, würde zu einem erhöhten Vernetzungsgrad zwischen Komponenten führen, der die günstigen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung beeinträchtigen würde.

[0013] In der vorliegenden Offenbarung bedeutet das Wort "Copolymer" ein aus zwei oder mehreren Monomeren polymerisiertes Polymer und schließt Terpolymere ein. Die konkretere Beschreibung 'Ethylen-Acrylsäure-Copolymer', 'Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer' und dergleichen soll Copolymere einschließen, in denen auch ein drittes Monomer vorhanden sein kann.

[0014] Ethylen/Säure-Copolymere, d. h. "Säurecopolymere" und ihre entsprechenden Ionomere sind dem Fachmann als Copolymere von Ethylen mit einer olefinisch ungesättigten organischen ein- oder zweibasigen Säure bekannt, wie z. B. Acryl- oder Methacrylsäure, oder Maleinsäure oder Fumarsäure oder deren Anhydride, wobei die Säure (oder das Anhydrid) etwa 0,5 bis 50 Mol-% des gesamten Polymermaterials ausmacht. Die Ethylen/Säure-Copolymere und ihre Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und werden zum Beispiel in den US-Patentschriften US-A-3264272, 3404134, 3355319 und 4321337 offenbart. Die Copolymere werden als Ionomere bezeichnet, wenn die Säure zur Erzeugung eines Salzes ganz oder teilweise neutralisiert ist. Die Kationen für diese Salze sind gewöhnlich ein Alkalimetall, wie z. B. Natrium, Kalium, Zink oder dergleichen. Hierin erwähnte "Säurecopolymere" oder "Ionomere" können direkt erzeugte Copolymere oder Pfropfcopolymere sein.

[0015] Ethylen/Säure/Acrylat-Terpolymer und entsprechende Ionomere sind dem Fachmann als Copolymere von Ethylen, einer olefinisch ungesättigten organischen Säure, wie z. B. Acryl- oder Methacrylsäure und einem

Alkylacrylat- oder -methacrylat-Termonomer (z. B. n-Butylacrylat oder – methacrylat oder Isobutylacrylat) bekannt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt thermoplastische Legierungen auf der Basis von Polyphenylensulfid (PPS) bereit, die für Draht- und Kabelanwendungen besonders gut verwendbar sind. An sich beansprucht die Patentanmeldung sowohl eine Zusammensetzung als auch eine Draht- und Kabelbeschichtung. Die Zusammensetzungen sind teilweise gepfropfte, flexible, nicht halogenhaltige thermoplastische Legierungen. Diese PPS-Legierungen weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, Tief- und Hochtemperaturtauglichkeit und Chemikalien- und Flammbeständigkeit für die Verwendung in schwierigen Verdrahtungsanwendungen unter der Motorhaube von Kraftfahrzeugen auf. Diese Beschichtungen weisen nach 21-tägiger Alterung bei 150°C eine minimale Verfärbung auf und bewahren ihre Eigenschaften, beispielsweise bleiben mindestens 50% der Bruchdehnung erhalten, wobei dieses Ergebnis allerdings vom Anteil und Typ des Stabilisators abhängig ist, welcher der Legierung beigemengt wird.

[0017] Die vorliegende Erfindung beansprucht sowohl eine Zusammensetzung als auch eine Draht- und Kabelbeschichtung, die etwa 40% bis etwa 90 Gew.-% Polyphenylensulfid aufweist. Polyphenylensulfid (PPS) ist dem Fachmann bekannt und ist als relativ inaktiv beschrieben worden. Siehe z. B. US-A-5625002, Spalte 1. In der Literatur wurde jedoch darauf hingewiesen, daß PPS reaktive Endgruppen enthalten kann, wie z. B. $-C_6H_4Cl$ und $-C_6H_4S^-Ta^+$ (oder C_6H_4SH, wenn das Reaktionsgemisch angesäuert wird). Siehe Darryl R. Fahey und Jon F. Geibel, "Poly(Phenylene Sulfide) (Synthesis by p-Dichlorobenzene and Sodium Sulfide)" [Poly(phenylensulfid) (Synthese durch p-Dichlorbenzol und Natriumsulfid)] in Polymeric Materials Encyclopedia, Hrsg. J. C. Salomone, Bd. 8, S. 6510. Diese Endgruppen, falls vorhanden, dürften eine günstige Wirkung auf die Eigenschaften der durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Zusammensetzungen haben, da eine zusätzliche Pfropfung bzw. Anpolymerisation zwischen dem Pfropfmittel (b) und der kontinuierlichen Phase von PPS (a) möglich wäre. Wenn die Anzahl der in dem für die vorliegende Erfindung verwendeten PPS vorhandenen reaktiven Endgruppen erhöht werden kann, dürfte es tatsächlich möglich sein, die vorteilhaften Eigenschaften, die von den in der vorliegenden Erfindung skizzierten Zusammensetzungen bereitgestellt werden, weiter zu verbessern. Durch Veränderung der Endgruppenchemie von PPS zur Anreicherung von Gruppen, die mit dem Pfropfmittel (b) reaktionsfähig sind, ist es außerdem unter Umständen möglich, die durch die vorliegende Erfindung beschriebenen optimalen Verhältnisse des Pfropfmittels (b) zum Ethylencopolymer (c) zu verändern.

[0018] Das bei der vorliegenden Erfindung verwendbare thermoplastische PPS-Harz (a) weist einen hohen Schmelzpunkt auf (Schmelzbeginn bei 265°C) und ist ein im wesentlichen lineares Polymer mit relativ hohem Molekulargewicht. Solche Harze sind im Handel erhältlich. Ein bevorzugtes PPS-Harz ist Ryton GR02, eine Sorte mit hohem Fließvermögen und niedriger Viskosität von Phillips Petroleum. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% PPS, besonders bevorzugt etwa 60 Gew.-%. Zusammensetzungen mit einem PPS-Anteil von mehr als 90 Gew.-% sind im allgemeinen zu steif und nicht genug dehnbar, um für die Verkabelung unter der Motorhaube von Kraftfahrzeugen attraktiv zu sein.

[0019] Die Zusammensetzung und die Draht- und Kabelbeschichtung weisen außerdem 10 bis 50 Gew.-% eines Polymerpropfmittels auf, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt 30 bis 37 Gew.-%, wobei das empfohlene Optimum bei etwa 33 Gew.-% liegt, in Abhängigkeit von Beschaffenheit und Gehalt anderer Komponenten.

[0020] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbare Polymerpropfmittel (b) sind Ethylencopolymere, die mit einer oder mehreren reaktiven Gruppen copolymerisiert sind, die unter ungesättigten Epoxiden mit 4–11 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wie z. B. Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat (GMA), Allylglycidylether, Vinylglycidylether und Glycidylitaconat.

[0021] Insbesondere ist das Polymerpropfmittel ein Copolymer aus mindestens 50 Gew.-% Ethylen, 0,5–15 Gew.-% einer ersten reaktiven Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem ungesättigten Epoxid mit 4–11 Kohlenstoffatomen besteht, und 0–49 Gew.-% einer zweiten Komponente, die unter mindestens einer der Komponenten Alkylacrylat und Alkylmethacrylat ausgewählt ist, wobei die obigen Alkylgruppen 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0022] Bevorzugte Polymerpropfmittel zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind unter anderem Ethylen/Glycidylacrylat-, Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylacrylat-, Ethylen/Methylacrylat/Glycidylacrylat-, Ethylen/Glycidylmethacrylat- (E/GMA-), Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyhnethacrylat-

(E/nBA/GMA-) und Ethylen/Methylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere. Die am stärksten bevorzugten Pfropfmittel zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind von Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyhnethacrylat und Ethylen/Glycidylmethacrylat abgeleitete Copolymere.

[0023] Ein besonders bevorzugtes Polymerpropfmittel ist ein Copolymer von mindestens 55 Gew.-% Ethylen, 1–10 Gew.-% eines ungesättigten Epoxids mit 4–11 Kohlenstoffatomen und 0–35 Gew.-% mindestens einer der Komponenten Alkylacrylat, Alkylmethacrylat oder deren Gemische, wobei die Alkylgruppen 1–8 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte ungesättigte Epoxide sind Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat, die in einer Konzentration von 1–7 Gew.-% in dem Copolymer enthalten sind. Vorzugsweise ist der Ethylengehalt größer als 60 Gew.-%, und die dritte Komponente ist unter Methylacrylat, Isobutylacrylat und n-Butylacrylat ausgewählt.

[0024] Die beanspruchten Zusammensetzungen und Draht- und Kabelbeschichtungen weisen außerdem 1 bis 20 Gew.-% eines Ethylencopolymers auf, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 7 Gew.-%. Bei der vorliegenden Erfindung verwendbare Ethylencopolymere (c) weisen mindestens 50 Gew.-% Ethylen, 1 – 35 Gew.-% einer säurehaltigen ungesättigten Monocarbonsäure und 0–40 Gew.-% einer Komponente auf, die unter mindestens einer der Komponenten Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylether, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid ausgewählt ist, wobei ferner die Säuregruppen zu 0 bis 100% durch ein Metallion neutralisiert sind.

[0025] Bevorzugte Ethylencopolymere weisen mindestens 60 Gew.-% Ethylen, 5–15 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 0–25 Gew.-% einer Komponente auf, die unter mindestens einer der Komponenten Methylacrylat, Isobutylacrylat und n-Butylacrylat ausgewählt ist, wobei ferner die Säuregruppen zu 0–70%, vorzugsweise zu 30–70%, durch mindestens ein Metallion neutralisiert sind, das unter Lithium, Kalium, Natrium, Zink, Magnesium, Aluminium und Calcium ausgewählt ist.

[0026] Geeignete bevorzugte Ethylencopolymere sind unter anderem Ethylen/Acrylsäure, Ethylen/Methacrylsäure (E/MAA), Ethylen/Acrylsäwe/n-Butylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/n-Butylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Isobutylacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Isobutylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/n-Butylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Methylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Ethylvinylether, Ethylen/Methacrylsäure/Butylvinylether, Ethylen/Acrylsäure/Methylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Ethylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Methylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäwe/n-Butylmethacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Ethylvinylether und Ethylen/Acrylsäure/Butylvinylether. Die am stärksten bevorzugten Ethylencopolymere zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Ethylen/Methacrylsäure-, Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ethylen/Methacrylsäure/n-Butylacrylat- und Ethylen/Methacrylsäure/Methylacrylat-Terpolymere.

[0027] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, wie sie hierin beschrieben wird, basiert zu 100% auf den Komponenten (a)–(c). Natürlich können die Zusammensetzungen andere Bestandteile enthalten, wie sie üblicherweise beim herkömmlichen Compoundieren von Thermoplasten verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese weiteren Bestandteile nicht mehr als 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Komponenten (a) bis (c) ausmachen. Beispiele derartiger weiterer Bestandteile sind unter anderem Ruß, Metalldeaktivatoren, Glasfasern, Graphitfasem, Kevlar®-Aramidfasern von DuPont, Glaskugeln, Weichmacher, Gleitmittel, Siliciumdioxid, Titandioxid, Pigmente, Ton, Glimmer und andere mineralische Füllstoffe, Flammschutzmittel, Antioxidationsmittel, Ultraviolettstabilisatoren, Hitzestabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Haftmittel und Klebrigmacher.

[0028] Die Anmelder haben bestimmte Zusammensetzungen und Draht- und Kabelbeschichtungen innerhalb der oben beschriebenen entdeckt, die besonders gut für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind, die unter anderen Eigenschaften Chemikalien- und Flammbeständigkeit und Flexibilität erfordern. Der Schlüssel zu derartigen Zusammensetzungen liegt im Gewichtsverhältnis des Polymerpropfmittels zum Ethylencopolymer sowie in den relativen Anteilen dieser Komponenten. Insbesondere haben die Anmelder festgestellt, daß bei einem Gewichtsverhältnis des Polymerpropfmittels (b) zum Ethylencopolymer (c) im Bereich von etwa 3:1 bis etwa 20:1 die entstehende Polymerlegierung einen guten Biegemodul, gute Zugfestigkeit sowie eine verbesserte Bruchdehnung und verbesserte Retention der Bruchdehnung nach der Alterung aufweist.

[0029] Genauer gesagt, da das Gewichtsverhältnis (b):(c) durch Verändern des Comonomergehalts des jeweiligen Polymers variiert werden kann, haben die Anmelder außerdem die optimalen Molverhältnisse der ersten reaktiven Komponente des Polymerpropfmittels (b) zur Säurekomponente des Ethylencopolymers (c) bestimmt, die unter Umständen ein besserer Indikator der bevorzugten Zusammensetzungen ist. Das Molverhältnis wird einfach als Molzahl der reaktiven Komponente im Pfropfmittel (b), z. B. GMA, dividiert durch die Molzahl der Säurekomponente, z. B. MAA, im Ethylencopolymer (c) bestimmt. Das optimale Molverhältnis der ers-

ten reaktiven Komponente von (b) zur Säure von (c) liegt im Bereich von 1,0 bis 5,5, vorzugsweise von 1,0 bis 5,25, stärker bevorzugt von 1,7 bis 4, und am stärksten bevorzugt von 1,7 bis 1,9 (basierend auf den Beispielen mit Verhältnissen von 1,74, 1,83 und 1,88).

[0030] Bruchdehnungswerte (ELO) im geformten Zustand von etwa 150 und darüber sind entscheidend für Draht- und Kabelanwendungen. Hierin beschriebene Zusammensetzungen mit einem Gewichtsverhältnis (b):(c) im Bereich von 3:1 bis 20:1, oder vorzugsweise mit einem Molverhältnis der ersten reaktiven Komponente von (b) zur Säure von (c) im Bereich von 1,0 bis 5,5, weisen außerdem eine hervorragende Flammbeständigkeit auf, wie durch den Sauerstoffindex (LOI), die Volumenzunahme durch Quellung und elektrische Eigenschaften demonstriert wird, die sie für Draht- und Kabelanwendungen besonders geeignet machen, obwohl auch andere Anwendungen in Betracht gezogen werden, welche die gleiche Eigenschaftsbilanz erfordern.

[0031] Das bevorzugte Gewichtsverhältnis Polymerpropfmittel (b): Ethylencopolymer (c) in den beanspruchten Zusammensetzungen und Draht- und Kabelbeschichtungen liegt im Bereich von 4:1 bis 18:1, und stärker bevorzugt von 5:1 bis 15:1. Außerdem enthalten die Zusammensetzungen vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% kombinierten Anteil von (b) und (c), und stärker bevorzugt etwa 40 Gew.-% kombinierten Anteil von (b) und (c). Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung, in der das Gewichtsverhältnis (b):(c) etwa 5:1 beträgt und/oder das Molverhältnis der ersten reaktiven Komponente von (b) zur Säure von (c) etwa 1,8 beträgt, ist die folgende:

(a) 60 Gew.-% PPS;
(b) 33,3 Gew.-% Polymerpropfmittel, zum Beispiel EnBAGMA, 5,25 Gew.-% GMA;
(c) 6,7 Gew.-% Ethylencopolymer, z. B. Ionomer, 9 Gew.-% MAA.

[0032] Die drei Komponenten der hierin beschriebenen Zusammensetzungen und Draht- und Kabelbeschichtungen werden unter hoher Scherung in der Schmelze vermischt. Die Komponenten können zunächst in einer "Pfeffer-und-Salz"-Mischung miteinander vereinigt werden, d. h. in einer Pelletmischung aller Bestandteile, oder sie können mittels gleichzeitiger oder separater Zudosierung der verschiedenen Komponenten miteinander vereinigt werden, oder sie können in einem oder mehreren Durchgängen in einen oder mehrere Abschnitte von Mischeinrichtungen verteilt und vermischt werden, wie z. B. in Extruder, Banbury-Mischer, Buss-Knetmaschine, Farrell-Durchlaufmischer oder andere Mischanlagen. Zum Beispiel kann ein Extruder mit einer oder mehreren Beschickungszonen eingesetzt werden, in die ei oder mehrere Bestandteile nacheinander eingebracht werden können.

[0033] Die Reihenfolge der Zugabe hat keine Auswirkung auf die durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Hochtemperatureigenschaften. Hohe Scherung sorgt für die richtige Dispersion aller Komponenten, die zur Ausführung der Pfropfreaktion notwendig sind. Außerdem ist ausreichendes Mischen unentbehrlich, um die Morphologie zu erzielen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen notwendig ist. Die für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erforderliche Morphologie besteht darin, daß die kontinuierliche Phase der Thermoplast sein muß; d. h. die Komponente (a).

[0034] Die vorliegende Erfindung bietet außerdem ein Verfahren zum Beschichten eines Drahts mit der hierin beanspruchten Draht- und Kabelbeschichtung. Die vorstehende Diskussion der bevorzugten Ausführungsformen einer solchen Beschichtung gilt ebenso für das beanspruchte Verfahren, bei dem eine solche Beschichtung verwendet wird. Das Verfahren erfordert das Erhitzen einer Polymerlegierungszusammensetzung zur Bildung einer Polymerschmelze, wie z. B. der hierin beschriebenen Schmelzen, und das Extrudieren einer solchen Polymerschmelze um einen Draht oder ein Kabel herum zur Bildung eines beschichteten Drahts oder Kabels. Verschiedene Erhitzungs- und Extrusionsverfahren werden dem Fachmann bekannt sein.

[0035] Die Erfindung läßt sich durch die folgenden Beispiele besser verstehen, in denen Teile und Prozentangaben Gewichtsteile bzw. Gew.-% bedeuten, falls nicht anders angegeben, und Temperaturen in Grad Celsius angegeben sind.

BEISPIELE

[0036] Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Polymerlegierungen werden hergestellt, indem die drei Hauptkomponenten Poly(phenylensulfid)-Harz, Polymerpropfmittel und Ethylencopolymer zusammen mit anderen Zusatzstoffen unter Verwendung eines 30 mm-Doppelschneckenextruders unter den in Tabelle 1 kurz dargestellten Gerätebedingungen in der Schmelze vermischt werden. Ein Doppelschneckenextruder liefert die hohe Scherung und die Verweildauer im Schmelzenzustand, die notwendig sind, um für die Durchmischung zu sorgen, die zur Erzeugung einer akzeptierbaren Legierung erforderlich ist. Andere für die Verwen-

dung bei Polymerschmelzen konstruierten Mischeinrichtungen, die für eine Mischung mit ähnlich hoher Scherung sorgen können, wären gleichfalls für die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierungen tauglich. Diese schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Banbury-Mischer, Buss-Kokneter und Zweiwalzenmühlen.

[0037] Die Schritte zur Herstellung der durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Drahtbeschichtung sind die folgenden:

1) Herstellen eines Pelletgemischs der verschiedenen Polymerkomponenten zusammen mit etwaigen Zusatzstoffen im Taumehmischer.
2) Vermischen des Gemischs von Schritt 1 in der Schmelze unter Verwendung eine Doppelschneckenextruders oder einer ähnlichen Vorrichtung.
3) Abschrecken des aus dem Extruder austretenden Polymerstrangs in einem Kaltwasserbad und Pelletieren des Strangs nach dem Trocknen.
4) Extrudieren der in den Schritten 2 und 3 gebildeten pelletierten Legierung im geschmolzenen Zustand auf Draht mit anschließendem Abschrecken in einem Kaltwasserbad.

[0038] Tabelle 2 gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften der durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Legierungen und stellt diese Eigenschaften denen von nichtmodifiziertem PPS-Harz gegenüber. Vergleichsbeispiel A in Tabelle 2 besteht zu 100% aus handelsüblichem PPS-Harz, das von der Phillips Chemical Company als Ryton® PR09-60 vertrieben wird, und wurde nach den obigen Schritten 1 bis 3 hergestellt. Das in den Beispielen 1 bis 6 verwendete spezielle Ionomer ist ein Terpolymer aus 67,5 Gew.-% Ethylen, 23 Gew.-% n-Butylacrylat und 9 Gew.-% Methacrylsäure, wobei das Säurecomonomer zu 51% mit einem Zinksalz neutralisiert worden ist. Das verwendete Ionomer ist ein handelsübliches, von DuPont als Surlyn® 9320 vertriebenes Produkt. Das in den Beispielen 1 bis 6 verwendete Pfropfmittel ist ein Terpolymer aus 71,75 Gew.-% Ethylen, 23 Gew.-% n-Butylacrylat und 5,25 Gew.-% Glycidylmethacrylat, abgekürzt als E/nBA/GMA-5.

[0039] Materialeigenschaften wurden an spritzgegossenen Proben mit einer Dicke von 0,32 cm (0,125 Zoll) geprüft. Izod-Kerbschlagzähigkeit, Zugfestigkeitseigenschaften, Biegemodul, Sauerstoffindex (LOI) und elektrische Eigenschaften wurden alle nach den entsprechenden ASTM-Standards geprüft, wie in Tabelle 2 aufgeführt. Die Bruchdehnung wurde gemäß ASTM D-1708 bei einer Testgeschwindigkeit von 5,1 cm/min (2,0 Zoll/min) geprüft. Aus den in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften ist erkennbar, daß die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Legierungen für die Verwendung als Drahtbeschichtung gut geeignet sind und unter Beibehaltung der Öl- und Flammbeständigkeit eine verbesserte Schlagfestigkeit und Bruchdehnung aufweisen.

[0040] Die Verbesserung der Schlagfestigkeit erhöht den Izod-Kerbschlagzähigkeitswert von 160 N·m/m (0,3 Fuß·lb/Zoll) für Vergleichsbeispiel A auf 614 N·m/m (11,5 Fuß·lb/Zoll) für Beispiel 1. Die Beispiele 1 und 2 bieten beide eine verbesserte Bruchdehnung gegenüber Vergleichsbeispiel A und erhöhen diese Eigenschaft von 30% auf mehr als 160%. Obwohl diese Erhöhung der Bruchdehnung von einer Zunahme der Volumenzunahme durch Quellung in Öl, einer Abnahme des Sauerstoffindex (LOI) und einer Abnahme der Zugfestigkeit begleitet wird, liegen alle diese drei Eigenschaften noch weit über den Werten, die für ein akzeptierbares Drahtbeschichtungsmaterial notwendig sind.

[0041] Der Wert dieser Legierungen als Drahtbeschichtungsmaterialien wird durch einen Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften mit denjenigen, die für Draht- und Kabelbeschichtungen auf Ethylen/Vinylacetat-Basis typisch sind, weiter veranschaulicht. Vergleichsbeispiel B in Tabelle 2 (Daten, die ursprünglich in Tabelle 2 der Patentanmeldung WO 98/58019 [Arhart] dargestellt wurden) gibt einen Überblick über die Eigenschaften für diese flammwidrige Qualität der Drahtbeschichtung aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer. Dieses Vergleichsmaterial liefert einen Volumenzunahmewert durch Quellung in Öl von 103%, einen Sauerstoffindex (LOI) von 28 und eine Zugfestigkeit von 9,85 MPa (1,4 kpsi). Wie durch Vergleich dieser Daten mit denen der Beispiele 1 und 2 erkennbar, bietet die vorliegende Erfindung eine Draht- und Kabelbeschichtung, die in der durch den Sauerstoffindex (LOI) gemessenen Flammwidrigkeit vergleichbar, aber in der Quellbeständigkeit in Öl und Zugfestigkeit ohne Vernetzung der thermoplastischen Komponente weit überlegen ist. Dementsprechend bietet Beispiel 1 eine annähernd 4-fache Quellbeständigkeit in Öl und mehr als die 3-fache Zugfestigkeit von Vergleichsbeispiel B.

[0042] Die Daten von Tabelle 2 lassen ferner darauf schließen, wie die beschriebenen Legierungen Materialien bereitstellen, die flexibler als das nichtmodifizierte PPS (Vergleichsbeispiel A) sind, gemessen durch den Biegemodul. Die Daten von Beispiel 1 zeigen, daß der Biegemodul der Legierung, der mit 801 MPa gemessen wird, eine Verringerung des für Vergleichsbeispiel A gemessenen Werts von 3105 MPa um 74% bietet. Ferner

gehört zu den oben erwähnten Eigenschaften für die Legierungen der Beispiele 1 und 2 ein geringer oder verschwindender Verlust an Formbeständigkeitstemperatur (HDT) oder elektrischen Eigenschaften. Für Beispiel 1 erniedrigt sich die Formbeständigkeitstemperatur um nur 4°C gegenüber dem für das nichtmodifizierte PPS-Harz gemessenen Wert.

[0043] In Tabelle 3 sind physikalische Eigenschaften im geformten Zustand für die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Legierungen mit unterschiedlichem Pfropfmittel:Ionomer-Verhältnis angegeben. Die in Tabelle 3 im Überblick dargestellten Zusammensetzungen zeigen, daß die Beispiele 3 bis 6 auf dem bevorzugten PPS-Harz mit hoher Fließfähigkeit/niedriger Viskosität basieren, das für Drahtbeschichtungsanwendungen verwendbar ist (Ryton® GR02). Eine der kritischen Eigenschaften für eine Drahtbeschichtung ist die Bruchdehnung des Materials. Höhere Werte der Bruchdehnung sind vorteilhaft, da das Beschichtungsmaterial große Verformungen durchmachen kann, bevor ein Bruch auftritt.

[0044] Die Daten von Tabelle 3 lassen erkennen, daß für die durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Legierungen auf der Basis von 60 Gew.-% PPS bei Verwendung eines Gewichtsverhältnisses von 5 des Pfropfmittels (E/mBA/GMA-5) zum Ethylencopolymer (Ionomer), oder vorzugsweise eines Molverhältnisses von 1,74, eine maximale Bruchdehnung erzielt wird. Diese optimale Verhältnis läßt darauf schließen, daß eine bevorzugte Legierungszusammensetzung für die vorliegende Erfindung durch Beispiel 5 beschrieben wird.

[0045] Die obigen Beispiele lassen erkennen, daß die durch die vorliegende Erfindung beschriebenen Legierungen Materialien mit einer einzigartigen Eigenschaftsbilanz liefern, die sich gut für Anwendungen als Draht- und Kabelbeschichtungen eignen. Diese Legierungen weisen die inhärente Flammbeständigkeit, Ölbeständigkeit, Schlagfestigkeit, Flexibilität und Hochtemperaturbeständigkeit auf, die für anspruchsvolle Draht- und Kabelanwendungen erforderlich sind.

TABELLE 1.

Temperaturprofil für 30 mm-Doppelschneckenextruder

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	Mundstück	Schmelze
Temperatur (°C)	265	265	265	265	265	265	265	265	270	295-325

Extruder-Bedingungen: 150 U/min und Produktionsgeschwindigkeit von 5,44 kg/h (12 lb/h)

TABELLE 2.

Physikalische Eigenschaften von Zusammensetzungen

	Vergleichs-beispiel A	Vergleichs-beispiel B	Beispiele	
			1	2
Bezeichnung	Ryton® PR09-60	EVA/ATH[1]	PPS-60*	PPS-50*
Izod-Kerbschlagzähigkeit, m·kg/cm [Fuß·lb/Zoll], ASTM D256				
im geformten Zustand	0,016 [0,3]	-	0,624 [11,5]	0,570 [10,5]
2 h bei 200°C	0,016 [0,3]	-	0,532 [9,8]	0,499 [9,2]
7 Tage bei 204°C	-	-	0,223 [4,1]	0,217 [4,0]
Izod-Kerbschlagzähigkeit, obige Daten, ausgedrückt in N·m/m				
im geformten Zustand	16,0	-	614	560
2 h bei 200°C	16,0	-	523	491
7 Tage bei 204°C	-	-	219	214
Biegemodul (MPA [kpsi]), ASTM D790				
im geformten Zustand	3105 [450]	-	801 [116]	532 [77]
2 h bei 200°C	3795 [550]	-	938 [136]	635 [92]
Zugfestigkeit (MPa [kpsi]), ASTM D1708				
im geformten Zustand	62 [9,0]	9,6 [1,4]	33 [4,8]	28 [4,0]
2 h bei 200°C	86 [13]	-	32 [4,6]	25 [3,7]
Bruchdehnung (%), ASTM D1708				
im geformten Zustand	30	199	170	160
2 h bei 200°C	2,5	-	114	96
7 Tage bei 175°C	-	141	-	-
% Retention	8,3	71	67	60
Formbeständigkeitstemp. bei 182 N/cm^2 (264 psi), ASTM D648	77	-	73	70
Shore D-Härte, ASTM D2240	82	-	67	60
Sauerstoffindex (LOI), ASTM D2863	45	28	30	25
% Volumenzunahme durch Quellung in IRM 903-Öl bei 150°C über 70 h, ASTM D471	-1,9	103	27	45
Durchschlagfestigkeit, V/25,4 µm (V/Mil), ASTM D149	430	-	447	456
Dielektrizitätskonstante (1 kHz), ASTM D150	3,6	-	3,6	3,5
spezifischer Volumenwiderstand (Ohm ·cm), ASTM D257	1,8E17	-	8,5E14	1,0E15

*PPS-60 weist 60 Gew.-% PPS (Ryton® PR09-60), 0,3 Gew.-% Irganox 1010 auf und enthält Surlyn 9320 im Verhältnis von 1:3 mit E/nBA/GMA. PPS-50 weist 50 Gew.-% PPS (Ryton® PR09-60), 0,3 Gew.-% Irganox 1010 auf und enthält Surlyn 9320 im Verhältnis von 1:4 mit E/nBA/GMA.

+EVA/ATH ist eine vernetzte Ethylenvinylacetat- (EVA-) Zusammensetzung, die Aluminiumtrihydrat (ATH) als Flammschutzmittel enthält. Ursprüngliche Daten und weitere Details sind in WO 98/58019 (Vergleichsbeispiel 1 in Tabelle 2, Arhart) angegeben.

TABELLE 3.

Auswirkung des Pfropfcopolymers: Ionomer-Verhältnisses in Legierungen mit 60 Gew.-% PPS

	Beispiele			
	3	4	5	6
RYTON® GR02 (Gew.-%)	60,0	60,0	60,0	60,0
SURLYN® 9320 (Gew.-%)	0,0	2,5	6,7	10,0
E/NBA/GMA-5(Gew.-%)	39,7	37,2	33,0	29,7
IRGANOX 1010 (Gew.-%)	0,3	0,3	0,3	0,3
Gewichtsverhältnis E/NBA/GMA: Ionomer	-	15:1	5:1	3:1
Molverhältnis GMA: Säure	-	5,25	1,74	1,05
Biegemodul [(kpsi)]	[40]	[111]	[107]	[105]
(MPa)	276	765	738	724
Zugfestigkeit [(kpsi)]	[2,0]	[4,0]	[4,2]	[4,2]
(MPa)	13,8	27,5	29,0	29,0
Bruchdehnung (%)	53	150	194	163
Bruchdehnung (%)				
nach 21-tägiger Alterung bei 150°C	37	92	93	84
% Retention	70	60	50	50

VERGLEICHSBEISPIELE C–G

[0046] Diese wurden hergestellt, wie oben beschrieben. In allen Beispielen in Tabelle 4 wurden 60 Gew.-% Ryton® GR02-PPS und 0,3 Gew.-% Irganox 1010-Stabilisator in den Formulierungen eingesetzt. Tabelle 4 zeigt die Vergleichsbeispiele C–G, die alle Bruchdehnungen von weniger als 150% aufwiesen. Diese Zusammensetzungen sind typischerweise für Draht- und Kabelanwendungen weniger gut geeignet.

TABELLE 4.

Zusammensetzungen mit Bruchdehnungen (Eb) unter 150%

Beispiel (Dehnung)	Gehalt	Gewichtsverhältnis GMA-Polymer: Ionomer	Molverhältnis GMA-Monomer: Säure (MAA)
C (EB = 58%)	39,05 E/nBA/GMA (5,25% GMA) 0,65% Surlyn® 9320 (9,00% MAA)	60:1	21,2
D (EB = 116%)	26,47% E/nBA/GMA-5 13,23% Surlyn® 9320	2:1	0,709
E (Eb = 87%)	19,85% E/nBA/GMA-5 19,85% Surlyn® 9320	1:1	0,354
F (Eb = 16%)	9,92% E/nBA/GMA-5 29,78% Surlyn® 9320	1:3	0,118
G (Eb = 19,4%)	6,62% E/nBA/GMA-5 33,08% Surlyn® 9320	1:5	0,0707

BEISPIELE 7–9 UND VERGLEICHSBEISPIELE H–L: VERGLEICH VON GEWICHTSVERHÄLTNISSEN UND MOLVERHÄLTNISSEN ZUR BESTIMMUNG OPTIMALER ZUSAMMENSETZUNGEN

TABELLE 5.

Vergleich von Gewichtverhältnissen mit Molverhältnissen der Komponenten (b):(c)

Beispiel (Dehnung)	Gehalt	Gewichtsverhältnis GMA-Polymer: Ionomer	Molverhältnis GMA-Monomer: Säure (MAA)
H (EB = 82%)	39,05% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 0,65% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	60:1	5,66
7 (EB = 196%)	37,81% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 1,89% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	20:1 (optimal)	1,88 (optimal)
8 (Eb = 185%)	37,22% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 2,48% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	15:1	1,41
I (Eb = 74%)	33,08% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 6,62% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	5:1	0,471
J (Eb = 59%)	29,78% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 9,92% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	3:1	0,283
K (EB = 46%)	26,47% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 13,23% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	2:1	0,188
L (EB = 21%)	9,92% E/nBA/GMA (1,4% GMA) 29,78% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	1:3	0,0314
9 (Eb = 212%)	29,7% Lotader AX8840 – E/GMA (durch NMR als 9,2% GMA analysiert) 10,0% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	3:1 (optimal)	1,83 (optimal)
M (Eb = 96%)	29,1% E/nBA/GMA (5,25% GMA) 10,6% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	2,74	0,969
N (Eb = 58%)	37,81% E/nBA/GMA (5,25% GMA) 1,89% Surlyn® 9320 (9,0% MAA)	20,0	7,07

[0047] In allen Beispielen in Tabelle 5 wurden 60 Gew.-% Ryton® GR02-PPS und 0,3 Gew.-% Irganox 1010-Stabilisator in den Formulierungen eingesetzt. Die in Tabelle 5 dargestellten Beispiele wurden ausgeführt, wie oben beschrieben, wobei in den Legierungen Polymer mit 1,4% GMA-Gehalt verwendet wurde, mit Ausnahme von Beispiel 9, in dem E/GMA-Polymer mit 9,2% GMA verwendet wurde, und der Beispiele M und N, in denen Polymer mit 5,25% GMA-Gehalt verwendet wurde.

[0048] Aus diesen Beispielen und aus Beispiel 5 ist erkennbar, daß in Abhängigkeit von dem verwendeten System von Ethylencopolymeren das optimale Gewichtsverhältnis des GMA-haltigen Polymers zum Ionomer beträchtlich variieren kann (3:1 in Beispiel 9, 5:1 in Beispiel 5 und 20:1 in Beispiel 7). Diese optimalen Zusammensetzungen liefern eine Polymerlegierung mit einem Bruchdehnungswert um 200%, die für Draht- und Kabelanwendungen hervonagend geeignet ist. Man erkennt, daß das Molverhältnis des GMA-haltigen Polymers zum Ionomer in diesen Beispielen gleichmäßiger ist und nie aus dem Bereich von 1,7 bis 1,9 streut und daher eine bessere Voraussagegröße für die optimalen Zusammensetzungen ist.

BEISPIELE 10–14 – WEITERE GEPRÜFTE GMA:MAA-MOLVERHÄLTNISSE

[0049] Die folgenden Verbindungen basieren alle auf Ryton® GR02-PPS, dem gleichen PPS wie dem in den früheren Beispielen verwendeten, und wurden hergestellt und geprüft, wie oben beschrieben. Jede Verbindung enthielt 60 Gew.-% GR02 und 0,3 Gew.-% Irganox 1010-Stabilisator, und unterschied sich nur im Verhältnis E/nBA/GMA-5: Ionomergehalt. Für jede Verbindung wurde die Bruchdehnung gemessen.

Beispiel (%)	Molverhältnis GMA:MAA	Bruchdehnung
10	2,0	160
11	2,5	180
12	3,0	170
13	4,0	170
14	5,0	140

[0050] Die Daten aus den obigen Beispielen sind in Fig. 1 aufgezeichnet.

[0051] Wie die Daten zeigen, ist das Verhältnis GMA:MAA ein Schlüsselparameter für die Maximierung der Bruchdehnung für die Legierungen mit GR02-Harz als Basis. (Die Bruchdehnung ist ein kritischer Parameter für Draht- und Kabel-Verbindungen, wobei bestimmte Spezifikationen ein Minimum von 150% erfordern.) Die Daten lassen erkennen, daß ein breiter Bereich von etwa 1,0 bis etwa 5,5 für das GMA:MAA-Verhältnis zu bevorzugen ist.

Patentansprüche

1. Draht- und Kabelbeschichtungszusammensetzung, die aufweist:
(a) Mindestens 40 Gew.-% Polyphenylensulfid;
(b) 10 bis 50 Gew.-% eines Polymerpropfungsmittels, das ein Copolymer ist, bestehend aus mindestens 50 Gew.-% Ethylen; 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer ersten reaktiven Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem ungesättigten Epoxid mit 4–11 Kohlenstoffatomen besteht; und 0 bis 49 Gew.-% einer zweiten reaktiven Komponente, die unter mindestens einem Alkylacrylat oder Alkyhnethacrylat ausgewählt ist, wobei das Alkyl 1–12 Kohlenstoffatome aufweist; und
(c) 1 bis 20 Gew.-% eines Ethylencopolymer-Ionomers, das mindestens 50 Gew.-% Ethylen, 1 bis 35 Gew.-% einer säurehaltigen ungesättigten Monocarbonsäure und 0 bis 49 Gew.-% einer Komponente aufweist, die unter mindestens einer der Verbindungen Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylether, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid ausgewählt ist, und wobei ferner die Säuregruppen bis zu 100% durch ein Metallion neutralisiert sind; und wobei das Molverhältnis der ersten reaktiven Komponente von (b) zu der Säure der Monocarbonsäure von (c) im Bereich von 1,0 bis 5,5 und das Massenverhältnis des Polymerpropfungsmittels von (b) zu dem Ethylencopolymer-Ionomer (c) im Bereich von 3:1 bis etwa 20:1 liegt.

2. Draht- und Kabelbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis der ersten reaktiven Komponente von (b) zu der Säure von (c) im Bereich von 1,7 bis 4 liegt und (b) ein Terpolymer von Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyhnethacrylat ist.

3. Draht- und Kabelbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das kombinierte Gewicht der Komponenten (b) und (c) größer als etwa 30 Gew.-% ist.

4. Gegenstand, der die Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche aufweist.

5. Verfahren zum Beschichten eines Drahts oder Kabels mit einer Polymerzusammensetzung, mit den folgenden Schritten:
(i) Erhitzen der Polymerzusammensetzung zur Bildung einer Polymerschmelze;
(ii) Extrudieren der Polymerschmelze um einen Draht oder ein Kabel herum, um einen beschichteten Draht oder ein beschichtetes Kabel zu bilden, wobei die Polymerzusammensetzung eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

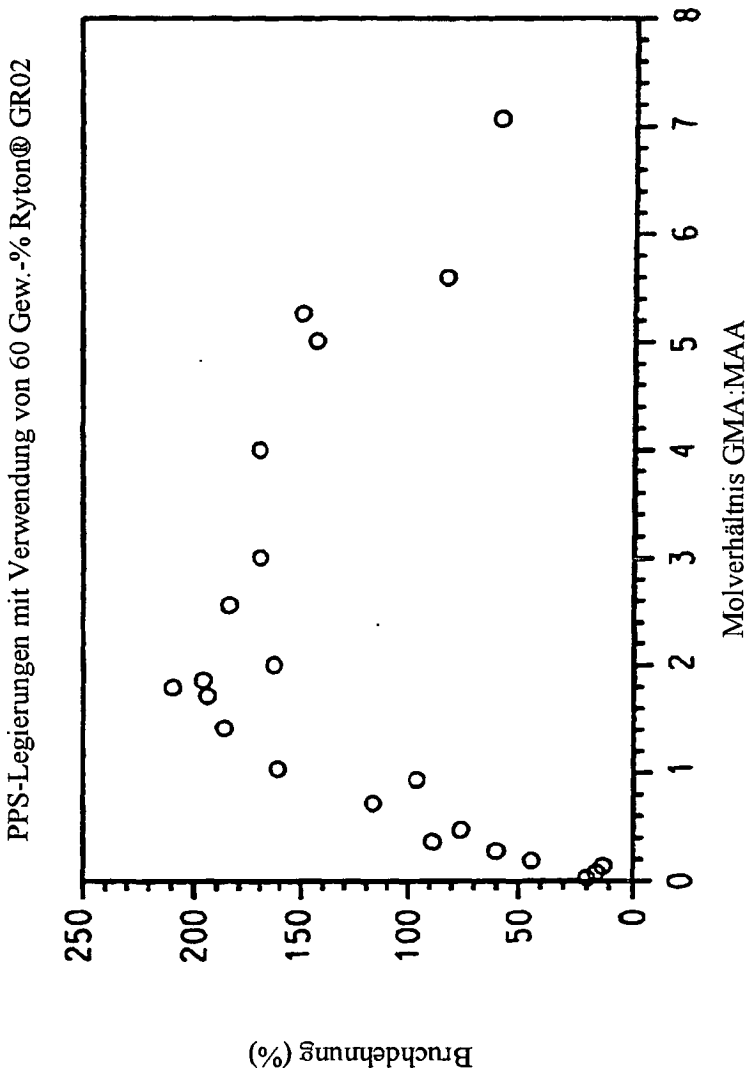

FIG. 1