



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 306069

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 L 23/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19891146	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	16.03.1989	(85) Videreføringssdag	24.03.1988, JP, 68238/88
(24) Løpedag	16.03.1989	(30) Prioritet	04.04.1988, JP, 81189/88
(41) Alm. tilgj.	25.09.1989		04.04.1988, JP, 81190/88
(45) Meddelt dato	13.09.1999		
(73) Patenthaver	Sumitomo Bakelite Co Ltd, 11-36, Mita 3-chome, Minato-ku, Tokyo, JP		
(72) Oppfinner	Nobuaki Okuda, Takarazuka-shi, JP Yasuo Nakagawa, Nishinomiya-shi, JP		
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse **Flammehemmende olefinharpiks-materiale**

(56) Anførte publikasjoner US 4732939

(57) Sammendrag

Flammehemmende olefinharpiks-materiale som omfatter

(a) minst én etylenkopolymer valgt fra gruppen bestående av etylen/ α -olefin-kopolymerer, etylen/etylakrylat-kopolymer og etylen/metylmetakrylat-kopolymer,

(b) en silan-podet polymer oppnådd ved podning av et silan på en olefinharpiks,

(c) et maleinsyre- eller maleinsyreanhydrid-derivat av et polyetylen, en etylen/vinylacetat-kopolymer eller en etylen/ α -olefin-kopolymer,

(d) (i) en etylen/etylakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer eller en etylen/metylmetakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer, eller (d) (ii) en silikon-modifisert polymer oppnådd ved podedpolymerisering av et reaktivt polyorganosiloksan på en termoplastisk harpiks, eller (d) (iii) en blanding av (d) (i) og (d) (ii), og

(e) en hydratisert metallforbindelse,

hvorved komponenten (c) er inkorporert i en mengde på 0,1-30 vektdele, komponenten (d) (i) i en mengde på 0,1-30 vektdele når den anvendes, komponenten (d) (ii) i en mengde på 0,1-30 vektdele når den anvendes, og komponenten (e) i en mengde på 50-300 vektdele, alt basert på 100 vektdele av komponentene (a) og (b).

Foreliggende oppfinnelse vedrører flammehemmende olefin-harpiks-materialer som ikke utvikler noen farlige og korroderende gasser av halogentype under brenning som skyldes brannutbrudd, og som det spesielt er hensikten å påføre på elektriske ledninger og kabler.

Å gi flammehemming til polyolefinmaterialer som i utstrakt grad er blitt anvendt som isolasjonsmateriale for elektriske ledninger, kabler og elektriske innretninger, er konvensjonelt blitt gjort ved å tilsette en halogenforbindelse og antimontrioksyd til et polyolefin. De resulterende materialer inneholder imidlertid et halogen, og utvikler derfor under brenning en halogenidgass som er skadelig for menneskelegemet og som korroderer metaller. Disse materialer frembringer dessuten under brenning en stor mengde røk som gir dårlig siktbarhet. Dette medfører en merkbar begrenset aktivitet med hensyn til evakuering av folk og bekjemping av ild under en brann.

Det er i de senere år blitt et sterkt ønske av sikkerhets-hensyn at disse harpiksmaterialer ikke skal utvikle noen halogenbasert gass under brenning. Under disse forhold har hydratiserte metallforbindelser tiltrukket seg oppmerksomhet som uorganiske flammehemmende midler, på grunn av at de har lav røykutvikling og er meget lite skadelige.

Harpiksmaterialer som inneholder en stor mengde magnesiumhydroksyd, aluminiumhydroksyd eller lignende for å forbedre flammehemmingen, er blitt anvendt i de senere år. Disse harpiksmaterialer har imidlertid de følgende mangler.

- (1) Magnesiumhydroksyd reagerer med fuktigheten og karbondioksydet som er tilstede i luften, og forandres til magnesiumkarbonat. På overflaten av et harpiksmateriale som inneholder magnesiumhydroksyd, synes følgelig hvite krystaller av magnesiumkarbonat.
- (2) Magnesiumhydroksyd og aluminiumhydroksyd har meget lav bestandighet mot syrer og alkalier. Når et harpiksmateriale som inneholder magnesiumhydroksyd eller aluminiumhydroksyd kommer i kontakt med en syre eller et alkali, oppløses derfor magnesiumhydroksyd eller aluminiumhydroksyd lett i syren eller alkaliet ved overflaten av harpiksmaterialet. Det

opløses i en stor mengde endog i en svak syre som har en pH på ca. 2, og er som et resultat tilbøyelig til å forårsake beskadigelse av overflaten på harpiksmaterialet.

- (3) Nærværet av en stor mengde av et uorganisk fyllstoff i et harpiksmateriale forårsaker lett beskadigelse av overflaten på harpiksmaterialet.
- (4) Et harpiksmateriale som inneholder magnesiumhydroksyd, aluminiumhydroksyd eller lignende, vil bli utsatt for overflate-hvitning ved bøyning eller deformering.

Disse mangler har forsinket den praktiske anvendelse av harpiksmaterialer som inneholder magnesiumhydroksyd, aluminiumhydroksyd eller lignende på elektriske ledninger og kabler.

I forbindelse med foreliggende oppfinnelse påpekes følgende i de japanske patentsøknader nr. 129064/1986 og 138316/1986: En silan-podet polymer forårsaker tverrbinding uten at det behøves noen katalysator. Mer spesielt vil hydroksylgrupper (-OH) på overflaten av en hydratisert metallforbindelse og silanolgrupper ($\rightarrow\text{Si-OH}$) på en silan-podet polymer forårsake at en hydrolytisk kondensasjonsreaksjon danner sterke siloksan-bindinger $[-\text{Si-O-M}_m\text{O}_n$ (M er et metall)], under innvirkning av (a) en liten mengde vann som er til stede på overflaten av den hydratiserte metallforbindelse og (b) den hydratiserte metallforbindelse som virker likt med en katalysator av en organisk metallforbindelse i nærvær av friksjonsvarme utviklet under elting. Ved denne omsetning kreves ingen katalysator.

I de ovennevnte to patentsøknader påpekes videre at nevnte sterke siloksan-bindinger er effektive til å tilveiebringe et harpiksmateriale med utmerket form-retensjon ved høye temperaturer, forbedret dryppe-hindring under brenning og forbedrede mekaniske egenskaper (f.eks. forbedret hvitgjøring ved bøyning og forbedret slitasje-bestandighet).

De ovennevnte patentsøknader fastslår også i eksemplene at de sterke siloksan-bindinger medfører forbedringer i mekaniske egenskaper, overflate-egenskaper, termiske egenskaper innbefattet varmedeformasjon, og brenne-egenskaper innbefattet oksygenindeks.

Det er konvensjonelt blitt foreslått umettede dikarboksytsyre-modifiserte polymerer oppnådd ved omsetning av maleinsyreanhydrid med polyetylen, polypropylen, etylen/vinylacetat-

kopolymer (heretter referert til som EVA), etylen/etylakrylat-kopolymer (heretter referert til som EEA), etylen/ α -olefin-kopolymerer eller en flytende hydrokarbonpolymer (f.eks. et flytende polybutadien), som et polymerskjellett i nærvær av et radikal-utviklende middel så som et peroksyd. Disse harpikser blir markedsført i Japan i store mengder. Tilsetning av en slik modifisert olefinharpiks for å gi en klebende egenskap til andre harpikser og metallpulvere er beskrevet i mange publikasjoner. Med hensyn til dette punkt er det inngitt en rekke patentsøknader. Eksempler på dette er japanske patentpublikasjoner nr. 5788/1987 og 9135/1987.

Som et annet eksempel på utnyttelse av maleinsyreanhydrid blir maleinsyreanhydrid utsatt for addisjonsreaksjon til etylen/ α -olefin-kopolymerer i nærvær av et peroksyd eller lignende for å forbedre sistnevnte varmebestandighet og mekaniske fasthet, som beskrevet i japanske patentsøknader Kokai (off. tilgjengelig) nr. 10151/1987 og 11745/1987. Ved denne utførelse tilsettes den polare gruppe i maleinsyreanhydrid til en ikke-polar olefinharpiks bare for å forbedre sistnevnte affinitet til et fyllstoff og endelig for å forbedre den mekaniske fasthet og varmebestandighet til sistnevnte. Formålet med denne løsning er derfor forskjellig fra det tilsiktede formål ved foreliggende oppfinnelse, hvorved det blir dannet siloksan-bindinger mellom en silan-podet polymer og en hydratisert metallforbindelse gjennom vannet som er til stede på overflaten av den hydratiserte metallforbindelse, og videre dannet komplekse salt-bindinger ved omsetning mellom den hydratiserte metallforbindelse og et dikarboksylsyreanhydrid-derivat.

For å løse de ovennevnte problemer foreslo foreliggende oppfinnere i japansk patentsøknad nr. 45200/1987 et flammehemmende olefinharpiks-materiale som omfatter en olefinharpiks, en silan-podet polymer (en silan-podet olefinharpiks), en hydratisert metallforbindelse og et dikarboksylsyre- eller dikarboksylsyreanhydrid-derivat. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et flammehemmende harpiksmateriale som inneholder en hydratisert metallforbindelse som et effektivt flammehemmende middel, men hvor overflate-beskadigelsen og den meget lave kjemiske bestandighet forårsaket ved inkorporering av den hydratiserte metallforbindelse

under forskjellige miljømessige tester eller virkelig bruk, er hindret og hvor derved overflatebeskadigelsen og overflatehvitgjøringen ved bøyning og deformering er forbedret ytterligere.

Foreliggende oppfinnelse vedrører følgende flammehemmende olefinharpiks-materiale, kjennetegnet ved at det omfatter

- (a) minst én etylenkopolymer valgt fra gruppen bestående av etylen- α -olefin-kopolymerer, etylen-etylakrylat-kopolymer og etylen-metylmetakrylat-kopolymer,
- (b) en silan-podet polymer oppnådd ved podning av et silan på en olefinharpiks, hvori kryssbindingsgraden til silan-podet polymer er 20-80 vekt% med hensyn på en gelfraksjon som er definert som et xylen-uoppløselig materiale,
- (c) et maleinsyreanhydrid-podet polyetylen, en maleinsyreanhydrid-podet etylen-vinylacetat-kopolymer eller en maleinsyreanhydrid-podet etylen- α -olefin-kopolymer,
- (d)
 - (i) en etylen-etylakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer eller en etylen-metylmetakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer, eller
 - (ii) en silikon-modifisert polymer oppnådd ved podepolymerisering av et reaktivt polyorganosiloksan på en termoplastisk harpiks, eller
 - (iii) en blanding av (d) (i) og (d) (ii), og
- (e) en hydratisert metallforbindelse, hvorved den hydratiserte metallforbindelse er en forbindelse med en dekomponeringsbegynnende temperatur på 150-450°C og representert ved generell formel $M_mO_n \cdot XH_2O$, hvor M er et metall; m og n er hver et tall på 1 eller mer bestemt av valensen til metallet, og X er antall molekyler bundet vann, eller et dobbelt salt inneholdende nevnte forbindelse, hvori komponenten (b) blir inkorporert i en mengde på minst 2 vektdeler pr. 100 vektdeler komponenter (a) og (b), komponenten (c) i en mengde på 0,1-30 vektdeler, komponenten (d) (i) i en mengde på 0,1-30 vektdeler når anvendt, komponenten (d) (ii) i en mengde på 0,1-30 vektdeler når anvendt, og komponent (e) i en mengde på 50-300 vektdeler, alle basert på 100 vektdeler av komponentene (a) og (b).

Ved foreliggende oppfinnelse inkluderer olefinharpiksen hvortil det podes et silan, polyetylen med lav densitet,

polyetylen med midlere densitet, polyetylen med høy densitet, etylen/ α -olefin-kopolymerer, EVA, EEA, EMMA, etylen/propylen-gummi, etylen/propylen/dien-gummi etc.

Som α -olefin i etylen/ α -olefin-kopolymerene som anvendes i komponentene (a), (b) og (c), kan nevnes slike som har 3-12 karbonatomer, så som propylen, buten-1, penten-1, heksen-1, hepten-1, okten-1, 4-metylpenten-1, 4-metylheksen-1, 4,4-dimetylpenten-1, nonen-1, decen-1, undecen-1, dodecen-1 og lignende. Av disse α -olefiner er buten-1, penten-1, heksen-1, hepten-1 og 4-metylpenten-1 spesielt foretrukne.

Den silan-podete polymer som anvendes ved foreliggende oppfinnelse oppnås ved å omsette ovennevnte olefinharpiks med et organisk silan representert med den generelle formel $RR'SiY_2$ (R er en énverdig olefinisk umettet hydrokarbongruppe, Y er en hydrolyserbar organisk gruppe, og R' er en enverdig hydrokarbongruppe som er forskjellig fra umettede alifatiske hydrokarbongrupper eller er den samme som Y) i nærvær av en friradikalutviklende forbindelse. Denne omsetning utføres i henhold til en kjent metode som er beskrevet i japansk patentpublikasjon nr. 24373/1982, japansk patentpublikasjon nr. 1711/1973, japansk patentsøknad Kokai (off. tilgjengelig) nr. 24342/1975, etc. Ved et spesifikt eksempel omsettes en polyolefinharpiks med vinyltrimetoksysilan i nærvær av et organisk peroksyd [f.eks. DCP (dikumylperoksyd)] som har en sterkt polymerisasjons-initierende virkning, hvorved det oppnås en silan-podet polymer.

Mengden av den silan-podete polymer som anvendes er minst 2 vektdele pr. 100 vektdele av komponentene (a) og (b).

Når mengden er mindre enn 2 vektdele, fremviser det resulterende harpiksmateriale små forbedringer med hensyn til formretensjon ved høy temperatur og dryppe-hindring under brenning.

Tverrbindingsgraden til den silan-podete polymer er 20-80 vekt% uttrykt som en gel-fraksjon som defineres som xylen-uløselig. Når gel-fraksjonen er mindre enn 20 vekt%, har det resulterende harpiksmateriale lav formretensjon ved høye temperaturer og dryppe-hindring under brenning. Når gel-fraksjonen er større enn 80 vekt%, har det resulterende harpiksmateriale dårlig formbarhet.

Mengden av maleinsyre- eller maleinsyreanhydrid-derivatet av et polyetylen, et EVA eller en etylen/ α -olefin-kopolymer er 0,1-30 vektdeler, basert på 100 vektdeler av komponentene (a) og (b). Når mengden er mindre enn 0,1 vektdel, er tilsetningseffekten meget lav. Når mengden er større enn 30 vektdeler, foregår omsetningen mellom derivatet og den hydratiserte metallforbindelse i overdreven grad og materialet fremviser dårlig ekstruderbarhet, og ekstrudatet fremviser forringet utseende.

Når det anvendes en komponent (d) (i), nemlig en etylen/-etylakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer eller en etylen/metylmetakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer, er mengden 0,1-30 vektdeler, basert på 100 vektdeler av komponentene (a) og (b). Når mengden er mindre enn 0,1 vektdel, er tilsetningseffekten meget lav. Når mengden er større enn 30 vektdeler, fremviser materialet dårlig ekstruderbarhet og dårlig varmealdrings-egenskap.

Ved foreliggende oppfinnelse vil den termoplastiske harpiks hvortil det skal pode-polymeriseres et reaktivt polyorganosiloksan, inkludere polyolefinharpikser så som polyetylen, polypropylen, etylen/ α -olefin-kopolymerer, EVA, EEA, EMMA og lignende; polystyren; og akrylnitril/butadien/styren-kopolymer.

Når det anvendes en komponent (d) (ii), nemlig en silanmodifisert polymer oppnådd ved å pode-polymerisere et reaktivt polyorganosiloksan på den ovennevnte termoplastiske harpiks, er mengden 0,1-30 vektdeler, basert på 100 vektdeler av komponentene (a) og (b). Når mengden er mindre enn 0,1 vektdel, er tilsetningseffekten svært lav. Når mengden er større enn 30 vektdeler, oppnås ingen tilsvarende forbedring i effekt og materialprisen blir høyere, hvilket ikke er ønskelig.

Den hydratiserte metallforbindelse som anvendes ved foreliggende oppfinnelse er en forbindelse som har en spaltningsstart-temperatur på 150-450°C og som representeres med den generelle formel $M_mO_n \cdot XH_2O$ (M er et metall, m og n er hver et helt tall på 1 eller mer som bestemmes av valensen til metallet, og X er antall molekyler med bundet vann) eller et dobbeltsalt som inneholder nevnte forbindelse. Spesifikke eksempler på den hydratiserte metallforbindelse er aluminiumhydroksyd [$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ eller $Al(OH)_3$], magnesiumhydroksyd [$MgO \cdot H_2O$ eller $Mg(OH)_2$], kalsiumhydroksyd [$CaO \cdot H_2O$ eller $Ca(OH)_2$], bariumhydroksyd

[BaO·H₂O eller BaO·9H₂O], zirkonium-oksyd-hydrat (ZrO·nH₂O), tinn-oksyd-hydrat (SnO·H₂O), basisk magnesium-karbonat [3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O], hydrotalkitt (6MgO·Al₂O₃·H₂O), dawsonitt (Na₂CO₃·Al₂O₃·nH₂O), boraks (Na₂O·B₂O₅·5H₂O) og sink-borat (ZnB₄O₇·2H₂O).

Den hydratiserte metallforbindelse tilsettes i en mengde på 50-300 vektdele, basert på 100 vektdele av komponentene (a) og (b). Når mengden er mindre enn 50 vektdele, er det vanskelig å oppnå den ønskede flammehemming i det resulterende harpiks-materiale. Når mengden er større enn 300 vektdele, fremviser det resulterende harpiksmateriale dårlige mekaniske egenskaper (f.eks. lav strekkfasthet) og dårlig ekstruderbarhet.

Det flammehemmende olefinharpiks-materiale i henhold til foreliggende oppfinnelse kan om ønskes ytterligere inneholde forskjellige additiver som konvensjonelt anvendes, så som anti-oksydant, nøytraliseringsmiddel, UV-absorberingsmiddel, anti-statisk middel, pigment, dispergeringsmiddel, smøremiddel, fortykningsmiddel, skummiddel, metallforringelses-inhibitor, fungicid, flytreguleringsmiddel, flammehemmende middel av forfor- eller fosfin-derivattypen, andre uorganiske fyllstoffer, tverrbindingmiddel, tverrbindingshjelpemiddel og lignende, og videre andre syntetiske harpikser. Foreliggende materiale kan utsettes for tverrbinding med elektronstråler.

Ved fremstilling av foreliggende harpiksmateriale kan hvilken som helst av de følgende fremgangsmåter anvendes.

- (1) En fremgangsmåte hvorved komponentene (a), (b), (c), (d) og (e) blir eltet sammen.
- (2) En fremgangsmåte hvorved minst én av komponentene (c) og (d) tilsettes ved fremstillingstiden for komponent (b) (en silan-podet polymer), og hvorved de gjenværende komponenter tilsettes etter fremstilling av pellet-formet silan-podet polymer, og hvor blandingen så eltes.
- (3) En fremgangsmåte hvorved noen komponenter vilkårlig valgt fra komponentene (a), (b), (c), (d) og (e) blir eltet og hvor blandingen så blir eltet sammen med de gjenværende komponenter.

Når komponentene (a), (b), (c), (d) og (e) er komponentert til å danne et materiale i henhold til foreliggende oppfinnelse og

materialet så er formet, kan de følgende effekter oppnås.

- (1) Den silan-podete polymer forårsaker tverrbinding uten at det behøves noen katalysator. Mer spesifikt forårsaker hydroksylgrupper (-OH) på overflaten av den hydratiserte metallforbindelse og silanol-grupper (Si-OH) på den silan-podete polymer en hydrolytisk kondensasjonsreaksjon som danner sterke siloksan-bindinger [-Si-O-M_mO_n (M er et metall)], under innvirkning av (a) en liten mengde vann som er tilstede på overflaten av den hydratiserte metallforbindelse, og (b) den hydratiserte metallforbindelse som virker på samme måte som en katalysator av en organisk metallforbindelse i nærvær av friksjonsvarme som utvikles under elting. Ved denne reaksjon behøves ingen katalysator.
- (2) Komponentene (c) (et maleinsyre- eller maleinsyreanhydridderivat av et polyetylen, et EVA eller en etylen/ α -olefin-kopolymer) og komponenten (d) (i) (en etylen/etylakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer eller en etylen/metylmetakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer) omsettes med metall-ionene på den hydratiserte metallforbindelse for å danne et komplekst salt.
Kombinert anvendelse av komponenten (c) og komponenten (d)
- (3) Den silikon-modifiserte polymer bidrar til forbedring av materialet med hensyn til slitasje-bestandighet og formbarhet.

Siloksan-bindingene dannet mellom den silan-podete polymer og den hydratiserte metallforbindelse, og de komplekse saltbindinger dannet ved omsetningen av maleinsyre- eller maleinsyreanhydridderivatet [komponenten (c)] eller etylen/etylakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer eller etylen/metylmetakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymeren [komponenten (d) (i)] med den hydratiserte metallforbindelse [komponenten (e)] gir synergistisk effekt. Denne synergistiske effekt og effekten av den silikon-modifiserte polymer kan tilveiebringe et flammehemmende harpiksmateriale med betydelig forbedret overflate-forringelse, kjemisk bestandighet, overflate-beskadigelse, overflate-hvitgjøring ved bøyning, og deformering.

Strengt krav til flammehemmende harpiksmaterialer kan tilfredsstilles ved den synergistiske effekt av siloksan-

bindingene og de komplekse saltbindinger, hvilke krav aldri kan tilfredsstilles ved bare én av de to bindingstyper.

Det foreliggende materiale har en forbrenningsregulerende effekt som er helt forskjellig fra den kjente teknikk hvor det anvendes karbonpulvere, og kan følgelig fremvise en forbrenningsregulerende effekt som er uavhengig av typen på de forskjellige pigmenter som kan settes til det foreliggende materiale for å oppnå lettere identifisering ved anvendelse. Foreliggende materiale kan følgelig farges med hvilken som helst ønsket farge i avhengighet av anvendelsesformålene.

Foreliggende oppfinnelse blir spesifikt belyst i eksemplene.

EKSEMPLER

Først ble det fremstilt tre silan-podete olefinharpikser (tre silan-podete polymerer) i samsvar med sammensetningen vist i tabell 1, ved anvendelse av de følgende fremgangsmåter. Dikumylperoksyd (DCP) ble oppløst i vinyltrimetoksydsilan. Løsningen ble uavhengig under agitering blandet med to lavkrystallinske etylenkopolymerer (1) og (2) og et polyetylen med lav densitet (3). De resulterende silan-podete polymerer ble ekstrudert ved 150-200°C ved anvendelse av en enkeltskruet ekstruder med 50 mmø for å oppnå silan-podete polymerer A, B og C i pelletform. Hver polymer ble anbrakt i en aluminium-laminert sekk og sekken ble lukket for å hindre innvirkning av ytre fuktighet. Polymeren ble tatt ut i nødvendig mengde når det var behov for dette.

Tabell 1

Sammensetninger anvendt ved fremstilling av silan-podete polymerer (silan-podete olefinharpikser)

Materialer	<u>Silan-podete olefinharpikser</u>		
	A	B	C
(1) D9052	100		
(2) A2150		100	
(3) G701			100
DCP	0,2	0,2	0,2
Vinyltrimetoksydsilan	3	3	3
Gel-fraksjon,	57	60	65
			vekt%*

- (1) Softrex, en etylen/ α -olefin-kopolymer fremstilt av Nippon Petrochemicals Co., Ltd.
 - (2) Rexlon, en EEA-kopolymer fremstilt av Nippon Petrochemicals Co., Ltd.
 - (3) Et polyetylen med lav densitet fremstilt av Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- * Uoppløselig (vekt%) etter nedsenking i xylen ved 120°C i 20 timer.

Deretter ble forskjellige komponenter som er vist i tabellene 2-(i) til 2-(iii) blandet sammen i en beholder. Hver av de resulterende blandinger ble eltet på en Banbury-valse og pelletisert. Pelletene ble valsepresset for å fremstille forskjellige teststykker. Disse teststykker ble målt på grad av overflatehvitgjøring som skyldes dannelse av magnesium-karbonat, vektforandring ved nedsenking i vandig løsning av 10%-ig svovel-syre (eller 3%ig natriumhydroksyd), bestandighet mot overflatebeskadigelse, hvitgjøring ved bøyning og flammehemming uttrykt med oksygenindeks. De ovennevnte pelleter ble ekstrudert gjennom en ekstruder for å oppnå et rør med utvendig diameter på 20 mmø, innvendig diameter på 18 mmø og tykkelse på 1 mm, og ved dette ble ekstruderbarheten målt. Ved anvendelse av dette rør ble deformeringsgraden målt.

Resultatene er vist i tabellene 2-(i) til 2-(iii). Som det fremgår av disse tabeller, fremviser foreliggende materialer (eksempler) bemerkelsesverdig forbedring med hensyn til hvitgjøring, bestandighet mot svovelsyre og natriumhydroksyd, bestandighet mot overflate-beskadigelse, overflate-hvitgjøring ved bøyning, og deforming.

Tabell 2 - (i)

	Komponenter	Eksempler				
		1 - (i)	2 - (i)	3 - (i)	4 - (i)	5 - (i)
(1)	D 9052			20		80
(2)	A 2150	70		30		
(4)	CM 1004		50	30	70	
(5)	C 215					5
	Silan-podet olefinharpiks A		50	20	30	
	Silan-podet olefinharpiks B	30				20
	Silan-podet olefinharpiks C					
(6)	Admer NF 300	3		5	3	
(7)	N Polymer L 6301		10			5
(8) - (i)	BONDINE FX 8000	3	10	10	2	2
(9)	Aluminiumhydroksyd				100	100
(10)	Magnesiumhydroksyd	250	150	150	50	
(11)	Smøremiddel og stabiliseringsmiddel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

- fortsetter -

- fortsatt -

Eksempler		Sammenligningseksempler						
6 - (i)	7 - (i)	1	2	3 - (i)	4	5 - (i)		
		100						
20			70			60		
	90				50	20		
				90				
				10	50	20		
80			30					
	10							
				10				
3	3				5	30		
5	1			5		5		
	200			150	100			
250		100	200			350		
1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6		

- fortsetter -

- fortsatt -

(12)	Pigment	Svart	Ikke anvendt	Svart	Svart	Ikke anvendt
	Vurdering					
(13)	Grad av hvitgjøring	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(14)	Vektforandring med 10% svovelsyre (vekt%)	-3,8	-2,1	-1,5	-0,9	-0,5
(15)	Vektforandring med 3% natriumhydroksyd (vekt%)	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1
(16)	Bestandighet mot overflate-ripping	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(17)	Hvitgjøring ved bøynning	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(18)	Oksygenindeks	35	31	32	32	26
(19)	Dedformering	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(20)	Ekstruderbarhet	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(21)	Samlet bedømmelse	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket

- fortsetter -

Tabell 2 - (ii)

	Komponenter	Eksempler				
		1 - (ii)	2 - (ii)	3 - (ii)	4 - (ii)	5 - (ii)
(1)	D 9052			20		80
(2)	A 2150		70	30		
(4)	CM 1004	50		30	70	
(5)	C 215					5
	Silan-podet olefinharpiks A	50		20	30	
	Silan-podet olefinharpiks B		30			20
	Silan-podet olefinharpiks C					
(6)	Admer NF 300		3	5	3	
(7)	N Polymer L 6301	10				5
(8) - (ii)	SP 300	10	1	10	4	2
(9)	Aluminiumhydroksyd				100	100
(10)	Magnesiumhydroksyd	150	250	150	50	
(11)	Smøremiddel og stabiliseringsmiddel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

- fortsetter -

Eksempler		Sammenligningseksempler					
6-(ii)	7-(ii)	1	2	3-(ii)	4	5-(ii)	
		100					
20			70			60	
	90				50	20	
				90			
				10	50	20	
80			30				
	10						
				10			
3	3				5	30	
2	5			2		5	
	200			150	100		
250		100	200			350	
1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	

- fortsatt -

(12)	Pigment	Ikke anvendt	Svart	Svart	Svart	Ikke anvendt
	Vurdering					
(13)	Grad av hvitgjøring	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(14)	Vektforandring med 10% svovelsyre (vekt%)	-2,3	-4,5	-1,8	-1,0	-0,8
(15)	Vektforandring med 3% natriumhydroksyd (vekt%)	-0,2	-0,3	-0,2	-0,1	-0,1
(16)	Bestandighet mot overflate-ripping	Utmerket	Akseptabel	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(17)	Hvitgjøring ved bøyning	Utmerket	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(18)	Oksygenindeks	31	35	32	32	26
(19)	Deformering	Utmerket	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(20)	Ekstruderbarhet	Utmerket	God	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(21)	Samlet bedømmelse	Utmerket	Akseptabel	Utmerket	Utmerket	Utmerket

17

- fortsetter -

306069

Tabell 2-(iii)

	Komponenter	Eksempler				
		1-(iii)	2-(iii)	3-(iii)	4-(iii)	5-(iii)
(1)	D 9052			20		80
(2)	A 2150	70		30		
(4)	CM 1004		50	30	70	
(5)	C 215					5
	Silan-podet olefinharpiks A		50	20	30	
	Silan-podet olefinharpiks B	30				20
(6)	Admer NF 300	3		5	3	
(7)	N Polymer L 6301		10			5
(8)-(i)	BONDINE FX 8000	3	10	10	2	2
(8)-(ii)	SP 300	1	10	10	2	2
(9)	Aluminiumhydroksyd				100	100
(10)	Magnesiumhydroksyd	250	150	150	50	
(11)	Smøremiddel og stabiliseringsmiddel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

- fortsetter -

- fortsatt -

Eksempler		Sammenligningseksempler				
6 - (iii)	1	2	3 - (iii)	4	5 - (iii)	
	100					
20		70			60	
				50	20	
			90			
			10	50	20	
80		30				
			10			
3				5	30	
5			5		5	
2			2		5	
			150	100		
250	100	200			350	
1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	

- fortsetter -

- fortsatt -

(12)	Pigment	Svart	Ikke anvendt	Svart	Ikke anvendt	Svart	Ikke anvendt
	Vurdering						
(13)	Grad av hvitgjøring	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(14)	Vektforandring med 10% svovelsyre (vekt%)	-3,8	-2,1	-1,5	-0,9	-0,5	
(15)	Vektforandring med 3% natriumhydroksyd (vekt%)	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	
(16)	Bestandighet mot overflate-ripping	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(17)	Hvitgjøring ved bøyning	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(18)	Oksygenindeks	35	31	32	32	26	
(19)	Deformering	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(20)	Ekstruderbarhet	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket
(21)	Samlet bedømmelse	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket	Utmerket

- fortsetter -

Bemerkninger til tabellene 2-(i) til 2-(iii)

- (4) Et EMMA fremstilt av Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- (5) Et polyetylen med lav densitet fremstilt av Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- (6) Et maleinsyreanhydrid-podet polyolefin fremstilt av Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. MFI = 1,3; densitet = 0,94; basis = en etylen/ α -olefin-kopolymer.
- (7) Et maleinsyreanhydrid-podet polyolefin fremstilt av Nippon Petrochemicals Co., Ltd. MFI = 0,3; densitet = 0,92; basis = en etylen/ α -olefin-kopolymer
- (8)-(i) En etylen/etylakrylat/maleinsyreanhydrid-kopolymer fremstilt av Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- (8)-(ii) En silikon-modifisert polymer fremstilt av Dow Corning. Silikon-innhold = 40 vekt%; basis = et polyetylen med lav densitet.
- (9) Higilite H 42M (varenavn) fremstilt av Showa Denko K.K.
- (10) KISUMA 5B (varenavn) fremstilt av Kyowa Kagaku K.K.
- (11) Sanwax 171P fremstilt av SANYO CHEMICAL INDUSTRY LTD. 1,0
Irganox 1076 fremstilt av Ciba Geigy K.K. 0,3
Sumilizer WXR fremstilt av Sumitomo Chemical Co., Ltd. 0,3
- (12) Et svart pigment, VALCAN 9A-32 3,0
- (13) Et presset ark på 5 cm x 5 cm x 1 mm (tykkelse) ble senket med i én liter destillert vann. Deri ble det innblåst karbondioksyd med en hastighet på 100 ml/min. i 48 timer. Så ble arket tatt ut, og dets grad av hvitgjøring, som skyldes dannelse av magnesiumkarbonat-krystaller, ble iakttatt visuelt.
- (14) Vektforandringen av et teststykke når det ble nedsenket i 10 vekt%-ig svovelsyre ved 50°C i 7 dager, ble målt. Som teststykke ble anvendt en JIS nr. 3 manual med en tykkelse på 1 mm.
- (15) Vektforandringen av et teststykke når det ble nedsenket i 3 vekt%-ig natriumhydroksyd ved 50°C i 7 dager, ble målt. Som teststykke ble anvendt en JIS nr. 3 manual med en tykkelse på 1 mm.
- (16) Bestandighet mot riping med en blyant med HB-hårdhet ble undersøkt visuelt.

- (17) Hvitgjøring av et ark med tykkelse på 2 mm når det ble bøyd 180° ble undersøkt visuelt.
- (18) Målt i henhold til JIS K 7201.
- (19) I et ekstrudert rør med utvendig diameter på 20 mmø, innvendig diameter på 18 mmø, tykkelse på 1 mm og lengde på 300 mm, ble det nedsenket en elektrisk ledning fremstilt ved å dekke en kopperledning som har en diameter på 1 mmø med et mykt polyvinylklorid-materiale, som har en JIS A hårdhet på 80, med en tykkelse på 8 mm. Den således oppnådde testprøve ble bøyd rundt en spindel som har en utvendig diameter på 100 mmø. Omfanget av resulterende folder ble undersøkt visuelt.
- (20) Det ble anvendt en enkeltskruet ekstruder på 50 mmø. 150-160-170-180°C; L/D = 25; CR = 3,5; innvendig diameter i ekstrudert rør = 18 mmø; utvendig diameter = 20 mmø.
- (21) Utmerket>God>Akseptabel>Uakseptabel. "Utmerket", "God" og "akseptabel" ble tatt som "godkjent".

P a t e n t k r a v

1. Flammehemmende olefinharpiks-materiale,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter
- (a) minst én etylenkopolymer valgt fra gruppen bestående av etylen- α -olefin-kopolymerer, etylen-etylakrylat-kopolymer og etylen-metylmetakrylat-kopolymer,
 - (b) en silan-podet polymer oppnådd ved podning av et silan på en olefinharpiks hvori kryssbindingsgraden til silan-podet polymer er 20-80 vekt% med hensyn på en gelfraksjon som er definert som et xylen-uopløselig materiale,
 - (c) et maleinsyreanhydrid-podet polyetylen, en maleinsyreanhydrid-podet etylen-vinylacetat-kopolymer eller en malein-syreanhydrid-podet etylen- α -olefin-kopolymer,
 - (d) (i) en etylen-etylakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer eller en etylen-metylmetakrylat-maleinsyreanhydrid-kopolymer, eller
(ii) en silikon-modifisert polymer oppnådd ved podpolymerisering av et reaktivt polyorganosiloksan på en termoplastisk harpiks, eller
(iii) en blanding av (d) (i) og (d) (ii), og
 - (e) en hydratisert metallforbindelse, hvorved den hydratiserte metallforbindelse er en forbindelse med en dekomponeringsbegynnende temperatur på 150-450°C og representert ved generell formel $M_mO_n \cdot XH_2O$, hvor M er et metall; m og n er hver et tall på 1 eller mer bestemt av valensen til metallet, og X er antall molekyler bundet vann, eller et dobbelt salt inneholdende nevnte forbindelse, hvori komponenten (b) blir inkorporert i en mengde på minst 2 vektdeler pr. 100 vekt-deler komponenter (a) og (b), komponenten (c) i en mengde på 0,1-30 vektdeler, komponenten (d) (i) i en mengde på 0,1-30 vektdeler når anvendt, komponenten (d) (ii) i en mengde på 0,1-30 vektdeler når anvendt, og komponent (e) i en mengde på 50-300 vektdeler, alle basert på 100 vektdeler av komponentene (a) og (b).

2. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 1, karakterisert ved at α -olefinet i etylen- α -olefin-kopolymerene er valgt fra gruppen bestående av propylen, buten-1, penten-1, heksen-1, hepten-1, okten-1, 4-metylpenten-1, 4-metyl-heksen-1, 4,4-dimetylpenten-1, nonen-1, decen-1, undecen-1 og dodecen-1.

3. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 1, karakterisert ved at olefinharpiksen som podes med et silan er valgt fra gruppen bestående av polyetylen med lav densitet, polyetylen med middels densitet, polyetylen med høy densitet, etylen- α -olefin-kopolymerer, etylen-vinylacetat-kopolymer, etylen-etylakrylat-kopolymer, etylen-metylmetakrylat-kopolymer, etylen-propylengummi og etylen-propylen-diengummier.

4. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 1, karakterisert ved at den silan-podede polymer er oppnådd ved omsetning av en olefinharpiks med et organisk silan representert med den generelle formel $RR'SiY_2$, hvor R er en énverdig olefinisk umettet hydrokarbongruppe; Y er en hydrolyserbar organisk gruppe; og R' er en én-verdig hydrokarbon-gruppe som er forskjellig fra umettede alifatiske hydrokarbon-grupper eller er den samme som Y, i nærvær av en friradikal-dannende forbindelse.

5. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 1, karakterisert ved at den termoplastiske harpiks hvorpå et reaktivt polyorganosiloksan blir pode-polymerisert, er valgt fra gruppen bestående av polyetylen, polypropylen, etylen- α -olefin-kopolymerer, etylen-vinyl-acetat-kopolymer, etylen-etyl-akrylat-kopolymer, etylen-metyl-metakrylat-kopolymer, polystyren og akryl -nitril-butadien-styren-kopolymer.

6. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 1, karakterisert ved at den hydratiserte metallforbindelse er valgt fra gruppen bestående av aluminiumhydroksyd [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eller $\text{Al}(\text{OH})_3$], magnesiumhydroksyd [$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eller $\text{Mg}(\text{OH})_2$], kalsiumhydroksyd [$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eller $\text{Ca}(\text{OH})_2$], bariumhydroksyd [$\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eller $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], zirkonium-oksydhydrat [$\text{ZrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$], tinn-oksydhydrat [$\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$], basis magnesium-karbonat [$3\text{MgCO}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], hydrotalcit [$6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], dawsonit [$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], boraks [$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] og sinkborat [$\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$].

7. Flammehemmende olefinharpiks-materiale ifølge krav 6, karakterisert ved at den hydratiserte metallforbindelse er aluminiumhydroksyd eller magnesiumhydroksyd.