

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 893410 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **893410**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08F 8/00  
C08F230/08  
C08L 43/04  
C08K 5/11**

(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) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.07.1988 GB 8816657

(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

**Silloittava silylipolymerikoostumus**

**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  
15 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 kopolymeroi-  
20 malla monomeerit suhteellisen korkeassa lämpötilassa ja paineessa vapaaradikaalipolymerointi-initiaattorin läsnäollessa. Toinen esimerkki tästä kopolymerointimenetelmästä on esitetty julkaisussa GB-A-1415194, jossa esitetään silloittuvan kopolymerin valmistus saattamalla kosketuksiin eteeni ja terminaalisesti tyydyttymätön silaaniyhdiste, valinnaisesti toisen olefiinisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa, tietyn määrätyn Ziegler- katalyytin  
30 kanssa polymerointiolosuhteissa, joissa edullisesti käytetään alhaista lämpötilaa ja painetta.

On tunnettua myös, että veden ja silanolikondensaatiokatalyytin vaikutuksesta silloittuvat polymeerit voidaan valmistaa oksastamalla tyydyttymätön silaaniyhdiste ennalta muodostettuun polymeerimateriaaliin. Tämän

5 tyyppiset oksastusmenetelmät voidaan suorittaa kuumentamalla yhdessä peruspolymeeriä, esimerkiksi polyeteeniä, tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, oksastusinitiaattoria ja valinnaisesti silanolikondensaatiokatalyyttiä olosuhteissa,

10 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 tämän tyyppistä oksastusreaktiota käytetään, ovat SIOPLAS- ja

15 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

20 kestumuovipolymeeri. Pelletoitu polymeeri voidaan sitten syöttää silanolikondensaatiokatalyytin kanssa lämpömuovausprosessiin muototuotteiden valmistusta varten. Nämä muototuotteet silloitetaan sitten altistamalla ne vedelle tai höyrylle. MONOSIL-menetelmässä peruspolymeeri, tyydyttymätön silaani, oksastusinitiaattori ja silanolikondensaatiokatalyytti syötetään samanaikaisesti erityiseen ekstruuderiin, 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.

25 30

Muita tunnettuja menetelmiä sellaisten polymeerimateriaalien muodostamiseksi, joissa on hydrolysoituvia silaaniryhmiä, ovat mm. "vaihtoesteröinti"-menetelmät,

35 joissa vaihdettavia funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi

alkoksisiryhmiä (joita on esimerkiksi eteeni/etyyliakrylaattikopolymeerissä) tai karboksylaattiryhmiä (joita on esimerkiksi eteeni/vinyyliasetaatikopolymeerissä) sisältävä kopolymeeri käsitellään sopivalla silaaniyhdisteellä erityisen esterivaihtajakatalyytin läsnäollessa.

Esimerkiksi EP-patenttihakemuksessa 4 752 esitetään menetelmä vedessä kovettuvien silaani-modifioitujen alkeenialkyyliakrylaatti-kopolymeerien valmistamiseksi, jossa menetelmässä alkeenialkyyliakrylaattikopolymeeri, esim. eteenietyyliakrylaatti, reagoi silaanin kanssa organotitanaattikatalyytin, esim. titaanitetraaisopropylaatin, läsnäollessa. Esimerkkejä sopivista silaaniyhdisteistä ovat asetoksi-propyyli-trimetoksisilaani, asetoksi-propyyli-trietoksisilaani, metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, akryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, metakrylioksi-propyyli-trietoksisilaani sekä akryylioksi-propyyli-trietoksisilaani. Eräässä toisessa vaihtoesteröintiesimerkkimenetelmässä eteeni/vinyyliasetaatikopolymeeri voi reagoida sopivan silaaniyhdisteen kanssa, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä ja esteröityjä karboksyylihapporyhmiä, jotka vaihtuvat kopolymeerin asetaattiryhmien kanssa. Sopiva silaaniyhdiste on 4-(tri(m)etoksisilyyli)butaanihapon (m)etyyliesteri.

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

Vaikka polysiloksaani-modifioidut alkeeni-alkyyliakrylaattikopolymeerit ovat vesikovetteisia, niiden mo-

lekyylirakenne 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 esitetiin, kopolymeroimalla tyydyttymätön orgaaninen monomeeri tyydyttymättömän, hydrolysoituvia ryhmiä sisältävän silaaniyhdisteen kanssa, oksastamalla tyydyttymätön silaaniyhdiste ennalta valmistettuun polymeerimateriaaliin tai vaihtoesteröintimenetelmillä 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. Esimerkiksi johdin- ja kaapelivyyhdit ja -kelat, jotka on ekstruusiopäällystetty silanolikondensaatiokatalyytin sisältävällä silyylipolymeerillä, altistetaan tavallisesti kosteudelle korotetussa lämpötilassa tehostamaan silyylipolymeerin silloittumista. Altistus voi tapahtua upottamalla noin 80 °C:iseen kuumavesisäiliöön tai altistuksena matalapainehöyrylle noin 100 °C:ssa suljetussa tilassa, jota yleisesti nimitetään "saunaksi". Aika, joka vaaditaan silyylipolymeerin silloittamiseksi määrään, joka täyttää tarkoituksenmukaiset käyttövaatimukset, riippuu siitä ajasta, joka tarvitaan johtimen tai kaapelin lämpötilan

nostamiseen sekä silyylipolymeeripäällysteiden paksuudesta. Tyypillisesti kela, joka sisältää 2 km 25 mm<sup>2</sup>:n kaapelia 1,5 mm:n paksulla silyylipolymeerieristekerroksella, täytyy käsitellä noin 8 tuntia halutun silloittumisasteen saavuttamiseksi näitä menetelmiä käytettäessä.

Silanolikondensaatiokatalyyttiä sisältävät silyylipolymeerit silloittuvat vähitellen vallitsevissa varastointiolosuhteissa silyylipolymeeriin ilmasta tunkeutuneen kosteuden vaikutuksen ansiosta. Kela, joka sisältää 2 km 25 mm<sup>2</sup>:n kaapelia 1,5 mm silyylipolymeerieristeellä, silloittuu riittävään asteeseen 10 - 14 päivässä vallitsevissa lämpötila- ja kosteusolosuhteissa.

Nyt on todettu, että sisällyttämällä silloittuviin koostumuksiin tiettyjä dikarboksyylihappestereitä koostumuksen silloittumistaipumus kohoaa vallitsevissa lämpötila-, paine- ja kosteusolosuhteissa. Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan silloittaa suhteellisen nopeasti vallitsevissa olosuhteissa. Esimerkiksi keksinnön eräessä suoritusmuodossa eteenistä ja tyydyttymättömästä silaanista, jossa on hydrolysoituvia ryhmiä, muodostuva kopolymeeri voidaan silloittaa vallitsevissa lämpötila-, paine- ja kosteusolosuhteissa 48 tunnin kuluttua suulakepuristuksesta.

Siten esillä olevan keksinnön kohteena on muoto tuotteiksi lämpömuovattava silloittuva silyylipolymeerikoostumus, joka voidaan silloittaa veden avulla, joka koostuu

- (A) silyylipolymeerista,
- (B) esteristä, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haa-roittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja
- (C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytistä.

Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävä silyylipolymeeri on sopivasti mikä tahansa orgaaninen polymeeri, joka sisältää hydrolysoituvia silaaniryhmiä ja joka

silloittuu veden vaikutuksesta silanolikondensaatiokatalyytin läsnä ollessa. Erityisesti silyylipolymeeri voi koostua pääasiassa polymeroituneista olefiiniyksiköistä. Edullisesti silyylipolymeeri on eteenipolymeeri, joka
 5 sisältää hydrolysoituvia silaaniryhmiä. Tällaiset eteenipolymeerit voivat koostua korkeintaan 30 paino-%:isesti muista monomeeriyksiköistä kuin silaaniyksiköistä. Edullisesti eteenipolymeerit koostuvat kuitenkin alle 10 paino-%:isesti kyseisistä muista monomeereista. Edullisimmin
 10 silyylipolymeeri on kopolymeeri, joka koostuu ainoastaan eteeniyksiköistä ja silaaniyksiköistä. Esimerkkejä sopivista silyylipolymeereista ja viitteitä niiden valmistusmenetelmistä on esitetty edellä. Edullisia silyylipolymeereja ovat ne, jotka on valmistettu kopolymeroimalla eteeniä ja tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi
 15 tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, edullisesti vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa ja mahdollisesti yhdessä yhden tai useamman näiden kanssa kopolymeroituvan monomeerin kanssa, tai ne, jotka on valmistettu oksaskopolymeroimalla tyydyttymätöntä silaania peruspolymeeriin
 20 oksastusinitiaattorin läsnäollessa. Erityisen edullisia silyylipolymeereja ovat ne, jotka on valmistettu kopolymeroimalla eteeniä ja tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, mahdollisesti yhdessä yhden tai useamman tyydyttymättömän yhdisteen kanssa, 150 - 400 °C:n lämpötilassa ja 100 - 400 mPa:n (1000-4000) barin paineessa vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa.

Näissä menetelmissä käytetty tyydyttymätön silaaniyhdiste on edullisesti sellainen, jonka yleinen kaava on  $\text{XSiX}^1\text{Y}_{3-n}$ , missä X on etyleenisesti tyydyttymätön hydrokarbyyli- tai hydrokarbyloksiryhmä;  $\text{X}^1$  on alifaattinen tyydytetty hydrokarbyyliryhmä; Y on hydrolysoituva orgaaninenryhmä; ja n on 0, 1 tai 2. X voi olla esimerkiksi vi-
 30 nyyli-, allyyli-, isopropenyyli-, butenyyli-, syklohekse-

nyyli- tai gamma-metakryloksipropyyli-ryhmä. Y voi olla esimerkiksi metoksi-, etoksi-, formyloksi-, asetoksi-, propionyylioksi-, alkyylimino- tai ariyliminoryhmä. X<sup>1</sup> voi olla esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-, heksyyli-, oktyyli-, dekyyli- tai fenyyli-ryhmä. X on edullisesti vinyyliryhmä, Y on edullisesti metoksi-, etoksi tai asetoksi. Edullisia tyydyttymättömiä silaaniyhdisteitä ovat vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani ja vinyylitriasetoksisilaani.

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

15 Lineaarisen kaksiemäksisen hapon ja haaroittuneen alkoholin esteri voi olla yksittäinen esteri tai tällaisten esterien seos. Esimerkkejä kaksiemäksistä hapoista, joita voidaan käyttää yksin tai yhdistelmänä keksinnön mukaisen esterin muodostamiseksi, ovat pinelliinihappo, suberiinihappo, malonihappo, glutaarihappo ja adipiinihappo.  
20 Esimerkkejä haaroittuneista alkoholeista, joita voidaan käyttää yksin tai yhdistelmänä keksinnön mukaisten esterien muodostamiseksi, ovat 2-pentanol, 2-etyylipentanol, 2-propanol, 2-etyyliheksanol, 2-oktanol, 2-etyylioktanol, 2-propyylioktanol, 2-butenyylioktanol ja 2-pentyylioktanol.  
25

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.  
30

Erityinen esimerkki esteristä, joka on sopiva käytettäväksi keksinnössä, on di(2-etyyliheksyyli)adipaatti, jota on saatavana kaupallisesti, esim. BP Chemicalsilta  
35 nimellä Bisoflex DOA (BISOFLEX on kaupp nimi). Esteri- ja

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

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

1. Perusseoksesta, joka koostuu esteristä ja sopivasta polymeerisestä kantajasta, esimerkiksi LD-polyeteenistä.
- 10 2. Perusseoksesta, joka koostuu esteristä, silanolikondensaatiokatalyyttistä ja sopivasta polymeerisestä kantajasta, esimerkiksi LD-polyeteenistä. Tällainen perusseos voi valinnaisesti sisältää muita lisäaineita, esimerkiksi hapettumisenestoaineita tai prosessistabilisaattoreita ja
- 15 vastaavia.
3. Seoksesta, joka koostuu esteristä, hydrolysoituvasta tyydyttymättömästä silaaniyhdisteestä, peroksidi-oksas-tusinitiaattorista ja silanolikondensaatiokatalyyttistä.

Prekursoria (1) voidaan sopivasti käyttää sekoittamalla

20 prekursori perusseokseen, joka koostuu silanolikondensaatiokatalyyttistä ja silyylipolymeeristä, esimerkiksi eteeni/tyydyttymätön silaani -kopolymeeristä tai polyeteenin ja tyydyttymättömän silaanin oksaspolymeeristä, jolloin saadaan keksinnön mukainen koostumus. Sekoitus

25 voidaan tehdä ennen sulaprosessointia tuotteen muodostamiseksi tai sen aikana. Samoin prekursori (2) voidaan sekoittaa silyylipolymeerin, esimerkiksi eteeni/tyydyttymättömän silaani -kopolymeerin tai polyeteenin ja tyydyttymättömän silaanin oksaskopolymeerin kanssa, jolloin saadaan

30 keksinnön mukainen koostumus. Sekoitus voidaan tehdä ennen sulaprosessointia tuotteeksi tai sen aikana. Prekursoria (3) voidaan käyttää esimerkiksi silloittuvien, polyeteenin ja tyydyttymättömän silaanin oksaspolymeeriin perustuvien tuotteiden suoraan tuotantoon käyttäen esimerkiksi sen

35 tyyppisiä ekstruusiolaitteita kuin on kuvattu julkaisussa

GB-A-1 526 398 (BICC Limited and Etablissements Maillefer SA).

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, dibutyylitinadiasettaatti, dibutyylitinadioktoatti, tinasettaatti, tinakaprylaatti, lyijynaftenaatti, sinkkikaprylaatti, kobolttinaftenaatti; tinan karboksylaattit ovat edullisia. Erityisen edullisia silanolikondensaatiokatalyyttejä ovat dialkyylitinakarboksylaattit, esimerkiksi dibutyylitinadilauraatti, dibutyylitinadipalmitaatti, dibutyylitinadistearaatti, dioktyylitinadilauraatti ja dibutyylitinadimaleaatti.

Keksinnön mukaisessa silloittuvassa koostumuksessa käytettävä silanolikondensaatiokatalyytin määrä on sopivasti 0,0001 - 0,5 moolia, edullisesti 0,0005 - 0,05 moolia yhtä silyylipolymeerissä olevaa hydrolysoituvaa silyyliyksikkömoolia kohti.

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

Keksinnön mukainen koostumus, joka muodostuu silyylipolymeeristä, esteristä ja silanolikondensaatiokatalyytistä ja/tai joistakin muista koostumuksen lisäaineista, voidaan valmistaa erilaisilla menetelmillä mukaanluettuna esimerkiksi aineosien suora sekoitus tai seostaminen, perusseos-menetelmien käyttö, tai silyylipolymeerin muodostus "in situ" -oksastuksella esterin läsnä ollessa, tai esteristä ja silanolikondensaatiokatalyytistä muodostuvan

seoksen suora ruiskutus erikseen tai seoksena silyylipolymerisulatteeseen.

Keksintö koskee menetelmää sellaisen koostumuksen valmistamiseksi, joka voi silloittua veden avulla, jossa menetelmässä sekoitetaan keskenään :

- (A) silyylipolymeeri,
- (B) esteri, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4-14 hiiliatomia, sekä
- (C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti.

Keksintö koskee myös menetelmää koostumuksen valmistamiseksi, joka voi silloittua veden vaikutuksesta, jossa menetelmässä sekoitetaan keskenään :

- (A) komponentit, jotka reagoidessaan keskenään muodostavat silyylipolymeerin, (B) esteri, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, sekä
- (C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti ja asetetaan seos olosuhteisiin, joissa komponentit (A) reagoivat muodostaen silyylipolymeerin. Komponentit, jotka 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.

Koostumus voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla kosketukseen raemuodossa (esim. pulverina tai pelletteinä) oleva silyylipolymeeri esterin ja organometallisilanolikondensaatiokatalyytin kanssa sellaisissa olosuhteissa, että esteri ja silanolikondensaatiokatalyytti absorboituvat polymeerirakeisiin. Haluttaessa muita lisäaineita, esimerkiksi hapettumisenestoainetta, voidaan absorboida polymeeriin käyttäen samantyyppistä "imeytys"-menetelmää. Siten haluttaessa polymeerirakeet voidaan kaataa seokseen,

joka koostuu esteristä, silanolikondensaatiokatalyytistä ja hapettumisenestoaineesta, kunnes lisääaineiden 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 koostumukseen.

Vielä eräässä keksinnön mukaisten koostumusten valmistusmenetelmässä esteri ja silanolikondensaatiokatalyytti ja muut mahdolliset lisääaineet, 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/vinyyliaasetatti-kopolymeeriin, esteri ja/tai silanolikondensaatiokatalyytti voidaan esimerkiksi tuoda peruspolymeeriin ennen oksastusreaktion suorittamista tai sen aikana.

Keksinnön mukainen silloittuva koostumus, joka muodostuu silyylipolymeeristä, esteristä, silanolikondensaatiokatalyytistä ja mahdollisista muista lisääaineista, 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. salisyyli-aldehydioksiimi tai hydratsiini), voiteluaineet, vedettömät hidastimet, 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 ekstruusiopäällystystekniikassa. Koostumus on erityisen edullinen johtimien ja kaapeleiden päällystyssovellutuksissa. Johtimien ja kaapeleiden eristeet, jotka on valmistettu ekstruusiopäällystämällä keksinnön mukaisia koostumuksia käyttäen, silloittuvat nopeammin vallitsevissa paine-, lämpötila- ja kosteusolosuhteissa.

On havaittu, että parhaat tulokset saavutetaan, kun koostumukset työstetään tuotteiksi melko pian valmistamisensa jälkeen. Erityisesti keksinnön mukaiset koostumukset pitäisi edullisesti käyttää pian sen jälkeen, kun esterin ja silanolikondensaatiokatalyytti on yhdistetty keskenään. Edullisesti keksinnön mukaiset koostumukset työstetään tuotteiksi kahden päivän kuluessa, ja edullisemmin 24 tunnin kuluessa esterin ja silanolikondensaatiokatalyytin saattamisesta kosketuksiin toistensa kanssa.

Esillä olevassa keksinnössä käytetään esterää, joka muodostuu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa

on 4 - 14 hiiliatomia, nostamaan silyylipolymeerista ja silanolikondensaatiokatalyytistä muodostuvan koostumuksen silloittumisnopeutta.

5           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.

10           Esimerkit 1-3 ja vertailukokeet A-E

          Dibutyylitinadilauraattia ja di(2-etyyliheksyyli)adipaattia sekoitettiin yhteen erilaisia määriä, jolloin saatiin sarja erilaisen moolisuhteen omaavia seoksia. Kunkin seoksen kosteuspitoisuus määritettiin käyttäen Mitsubishi CA-02 kosteusmittaria. Seokset suljettiin sitten ilmatiiviisiin pulloihin estämään lisääsorptiota ilman sisältämästä vedestä. Esteri oli kaupallinen tuote, jota myy BF Chemicals Limited kauppanimellä Bisoflex DOA, ja sen kiehumispiste 500 Pa:ssa oli 236°C ja viskositeetti 20°C:ssa 13 mPas ja 100°C:ssa 2,2 mPas.

          24 tunnin sisällä valmistuksesta 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 suulakeeseen 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 halkaisi-

5 ja oleellisesti vakiona, ekstruuderin huuhdottiin lisääineettomalla LD-polyeteenillä, kunnes geeliä ei todettu olevan suulakepuristetutuotteessa. LD-polyeteenin sulavirtausindeksi oli 9 dg/min ja tiheys 926 kg/m<sup>3</sup>.

48 tuntia silloittuvan 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

15 suulakepuristuksen aikana että sitä seuraavina 48 tuntina; sellaisena sitä voitiin pitää osoituksena koostumuksen kovettumistaipumuksesta vallitsevissa olosuhteissa, ts. ilmanpaineessa, noin 20 °C:n lämpötilassa ja 60 - 75 %:n suhteellisessa kosteudessa.

Kosketusarvion perusteella, joka tehtiin kustakin silloittuvasta 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 pintaprofiilin epätasaisuuksien jäljittämiseen. Tasainen liuku- tai luisukappale on koekappaleena.

30 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

35

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 silyyliipolymeerikoostumukselle on esitetty taulukossa 1.

- 10 Vertailun vuoksi tulokset on annettu myös silaani-  
kopolymeerille yksinään (vertailukoe A), silaanikopolymeerille, jossa oli 0,1 paino-% dibutyylitinadilauraattia mutta ei esterä (vertailukoe B) sekä silaanikopolymeerille, jossa oli erilaisissa moolisuhteissa erilaisia adipaattiestereitä, jotka perustuivat (a) adipiinihappoon ja(b) pääasiassa lineaariseen, keskimäärin 8-hiiliseen alkoholiin ja joita estereitä myy BP Chemicals Limited kauppanimellä BISOFLEX DL79A (vertailukokeet C, D ja E). Suulakepuristuskokeet suoritettiin kahdesti ja tulokset molempien geelipitoisuudelle on esitetty taulukossa.

- 20 Keksinnön mukaisten koostumusten geelipitoisuudet 48 tunnin jälkeen olivat yli 2,5-kertaiset verrattuna vertailukokeisiin C-E, jotka sisälsivät erilaisen adipaattiesterin, ja yli kaksinkertainen vertailukokeen B, joka eisisältänyt adipaattiesteriä, geelipitoisuuteen. Keksinnön mukaisten koostumusten pinnan karheusarvo oli ainakin yhtä hyvä kuin koostumusten, jotka sisälsivät dibutyylitinadilauraatti-silanolikondensaatiokatalyyttiä mutta eivät adipaattiesteriä (vertailukoe B).

TAULUKKO 1

|    |                                   |                                                                                |                                                                                                    |                                                   |                   |
|----|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|
| 5  | Esimerkki<br>tai vertai-<br>lukoe | Moolisuhde<br>dibutyyli-<br>tinadilau-<br>raatti:aro-<br>maattinen es-<br>teri | Dibutyylitina-<br>dilaauraatti/-<br>aromaattinen<br>esteri- seoksen<br>kosteuspitoi-<br>suus (ppm) | Geelipitoi-<br>suus 48<br>tunnin jäl-<br>keen (%) | Pinnan<br>karheus |
| 10 | A                                 | -                                                                              | -                                                                                                  | 0,2                                               | 9,26              |
|    | B                                 | -                                                                              | 1000                                                                                               | 31,8/36,1                                         | 45,14             |
|    | C                                 | 1:2                                                                            | 1600                                                                                               | 31,3/30,6                                         | 32,14             |
|    | D                                 | 1:4                                                                            | 1600                                                                                               | 25,9/28,0                                         | 29,44             |
|    | E                                 | 1:6                                                                            | 1600                                                                                               | 28,0/27,3                                         | 30,31             |
|    | 1                                 | 1:2                                                                            | 1200                                                                                               | 77,3/77,6                                         | 40,31             |
|    | 2                                 | 1:4                                                                            | 1000                                                                                               | 73,1/71,0                                         | 37,76             |
| 15 | 3                                 | 1:6                                                                            | 900                                                                                                | 75,1/75,4                                         | 45,42             |

## Patenttivaatimukset

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

- (A) silyylipolymeerista,  
(B) esteristä, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, sekä  
(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että silyylipolymeeri on eteenipolymeeri, jossa on hydrolysoituvia silaaniryhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että silyylipolymeeri on valmistettu kopolymeroimalla eteeniä ja tyydyttymätöntä silaaniyhdistettä, jossa on yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä, 150 - 400 °C:n lämpötilassa ja 100 - 400 mPa:n (1000-4000 barin) paineessa vapaaradikaalipolymerointiinitiaattorin läsnäollessa.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että esterin muodostuksessa käytetty haaroittunut alkoholi on jokin seuraavista: pineliinihappo, suberiinihappo, malonihappo, glutaarihappo ja adipiinihappo.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että esterin muodostuksessa käytetty haaroittunut alkoholi on jokin seuraavista: 2-pentanolin, 2-etyylipentanolin, 2-etyyliheksanolin, 2-oktanolin, 2-etyylioktanolin, 2-propyylioktanolin, 2-butenyylioktanolin ja 2-pentyylioktanolin.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että esterin on di(2-etyyliheksyyli)adipaatti.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ester- ja silanolikondensaatiokatalyyttimäärien välinen moolisuhde on 10:1 - 1:3.

5 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu:

- (A) eteenin ja tyydyttymättömän silaanin kopolymeeristä silaanin ollessa jokin seuraavista: vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani ja vinyylitriasetoksisilaani,  
10 (B) di(2-etyyliheksyyli)adipaattista sekä  
(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyyttistä.

9. Menetelmä veden avulla silloittuvan koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siinä sekoitetaan keskenään:  
15

- (A) silyylipolymeeri,  
(B) ester, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, sekä  
20 (C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti.

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

- (A) komponentit, jotka reagoivat keskenään silyylipolymerin muodostaen,  
25 (B) ester, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, sekä  
(C) organometallisilanolikondensaatiokatalyytti, ja asetetaan seos olosuhteisiin, joissa komponentit (A) reagoivat muodostaen silyylipolymerin.  
30

11. Esterin, joka on muodostettu lineaarisesta kaksiemäksisestä haposta, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, ja haaroittuneesta alkoholista, jossa on 4 - 14 hiiliatomia, käyttö silyylipolymerin silloittumisnopeuden nostamiseksi organometallisilanolikondensaatiokatalyytin ollessa läsnä.  
35

## 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 en lineär tvåbasisk syra med 4 - 14 kolatomer och en förgrenad alkohol med 4 - 14 kolatomer, 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 silangrupper.

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 silanförening med en eller flera hydrolyserbara grupper, vid en temperatur av 150 - 400 °C och under ett tryck av 100 - 400 MPa (1000 - 4000 bar) i närvaro av en friradikalpolymerisationsinitiator.

4. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är en ester av en tvåbasisk syra som är en av följande: pinelinsyra, suberinsyra, malonsyra, glutarsyra och adipinsyra.

5. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den förgrenade alkoholen som använts vid framställning av estern är en av följande: 2-pentanol, 2-etylpentanol, 2-etylhexanol, 2-oktanol, 2-etyloktanol, 2-propyloktanol, 2-butenyloktanol och 2-pentyloktanol.

6. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är di(2-etylhexyl)adipat.

7. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan

mängden ester och mängden silanolkondensationskatalyt är 10:1 - 1:3.

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

- 5 (A) en sampolymer av eten och en omättad silan som valts bland följande: vinyltrimetoxisilan, vinyltrietoxisilan och vinyltriacetoxisilan,
- (B) di(2-etylhexyl)adipat och
- (C) en organometallsilanolkondensationskatalyt.

10 9. 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) en silylpolymer,
- (B) en ester av en lineär tvåbasisk syra med 4 - 14 kol-
- 15 atomer och en förgrenad alkohol med 4 - 14 kolatomer, och
- (C) en organometallsilanolkondensationskatalyt.

10. 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:

- 20 (A) komponenter som reagerar med varandra och bildar en silylpolymer,
- (B) en ester av en lineär tvåbasisk syra med 4 - 14 kol-
- atomer och en förgrenad alkohol med 4 - 14 kolatomer, och
- (C) en organometallsilanolkondensationskatalyt,
- 25 och underkastar blandningen till förhållanden vari komponenterna (A) reagerar och bildar en silylpolymer.

11. Användning av en ester av en lineär tvåbasisk syra med 4 - 14 kolatomer och en förgrenad alkohol med 4 - 14 kolatomer för att höja tvärbindningshastigheten hos en

30 silylpolymer i närvaro av en organometallsilanolkondensationskatalyt.

[illegible]

[illegible]