



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86549

C (15) Patentti opäntetty
Patent publicat 10 00 1990
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 210/02, 220/28, 255/02, 8/42

S U O M I - F I N L A N D

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	853922
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	09.10.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	09.10.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	11.04.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.05.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
10.10.84 FR 8415629 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, 12-16 Allée des Vosges, Courbevoie, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nury, Jacques, 8, rue de Boyrie, Pau, France, (FR)

2. Nawrot, Serge, 46 Le Dauphine, Beaumont-le-Roger, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymerien verkkouttamiseksi
Förfarande för tvärbinding av en kopolymer av etylen och hydroxialkylester

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2108372 (C 08F 8/44), US A 3904572 (C 08C 11/36), US A 4185051 (C 08L 33/08),
US A 3769254 (C 08K 5/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymerin verkkouttamiseksi antamalla sen reagoida jonkin lyijyn, tinan tai titaatin organometalliyhdisteen kanssa.

Uppfinningen avser ett förfarande för tvärbinding av en kopolymer av etylen och hydroxialkylester genom att den omsätts med en organisk metallförening av bly, tenn eller titan.

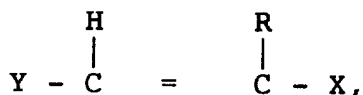
Menetelmä etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymeerien verkkouttamiseksi

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä etyleenin ja polymeroituvan hydroksyloidun esterin kopolymeerien verkkouttamiseksi reagoittamalla ne jonkin lyijyn tai tinan organometalliyhdisteen kanssa.

Näiden etyleenin ja hydroksyloidun esterin kopolymeerien, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 300 452, käyttö on rajoittunutta, koska niitä on vaikea verkkouttaa. Vaikka näiden kopolymeerien lämpömuovattavuus on vähäinen ja niiden vetolujuus ja niiden näennäismolekyyllipaino kasvavat, kun niitä kuumennetaan 170-340°C:n lämpötiloihin, ei tämä yksi ainoa lämpökäsittely, joka kuitenkin on hyvin pitkä, juuri koskaan johda täydelliseen eikä edes tyydyttävään verkkoutumiseen.

Tämän keksinnön avulla saadaan sekoittamalla kopolymeeriin jotakin lyijyn tai tinan organometalliyhdistettä aikaan erittäin hyvä verkkoutuminen minimiajassa ja tämä kaiken lisäksi alhaisissa lämpötiloissa.

Etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymeerit, joita keksinnön mukaan käsitellään, saadaan kopolymeroimalla noin 60 - noin 99,5 paino-% etyleeniä tai etyleenin ja jonkin muun polymeroituvan etyleenityydyttymättömän monomeerin seosta ja noin 0,5 - noin 40 paino-% jonkin alfa- tai beta-etyleenityydyttymättömän hapon hydroksialkyyliesteriä, jolla on kaava:



jossa kaavassa R on vety tai jokin metyyliiryhmä, X on jokin -COO (CHR')_m (CH₂)_n-OH -ryhmittymä, m:n ollessa jokin

kokonaisluku 0-5, n:n ollessa jokin kokonaisluku 1-6, kun m + n on jokin kokonaisluku 2-6, R':n ollessa jokin mahdollisesti halogenoitu hiilivetyradikaali, Y on vety, X tai - COO - CH₂ - R', X:n ja R':n ollessa kuten edellä.

Tavallisesti R' käsittää vedyn ja orgaaniset radikaalit, jotka sisältävät enintään 8 hiiliatomia, sulkematta kuitenkaan pois niitä, jotka sisältävät enemmän hiiliatomeja, jos niin halutaan. Näistä radikaaleista mainittakoon metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, 2-etyyliheksyyli, sykloheksyyli, fenyyli, tolyyli, etyylifenyyli sekä nämä samat radikaalit, joihin sisältyy ainakin yksi substituoitu halogeeni, tarkemmin sanottuna kloori.

Hydroksialkyyliesterillä tarkoitetaan esterää, joka sisältää hydroksialkyyli-ryhmän $\{CHR'\}_m - (CH_2)_n - OH$, jossa R', m ja n ovat samat kuin edellä.

Etyleenityydyttymättömien happojen hydroksialkyyliestereihin kuuluvat monokarboksyylihappojen ja dikarboksyylihappojen, kuten akryylihapon, alfa-substituoitujen akryylihappojen, tarkemmin sanottuna metakryylihapon, maleiinihapon ja fumaarihapon, hydroksialkyyliesterit.

Polymeroituva etyleenityydyttymättömän monomeeri, joka voi liittyä etyleeniin, aina painosuhteeseen 1/1 asti, voidaan valita esimerkiksi seuraavista ryhmistä: alfaolefiinit, aromaattiset yhdisteet, kuten styreeniyhdisteet, alkyyliaakrylaatit, kuten etyyliakrylaatti, n-butyyliaakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti, alkyylimetakrylaatit, akryliinitriilit ja metakryliinitriilit, maleiinihapon esterit, kuten dietyylimaleaatti, fumaarihapon esterit, tyydyttymättömät alkoholiesterit, kuten vinyliasettaatti.

Keksinnön mukaan nämä kopolymeerit, jotka on valmistettu esimerkiksi jo mainitussa US-patenttijulkaisussa n:o 3 300 452 kuvatulla menetelmällä, verkkoutetaan reagoittamalla ne jon-

kin lyijyn tai tinan organometalliyhdisteen kanssa. Nämä organometalliyhdisteet valitaan edullisesti orgaanisten happojen suoloista ja tarkemmin sanottuna sellaisten orgaanisten happojen, jotka sisältävät enintään 25 hiiliatomia molekyyliketjussaan ja edullisemmin korkeintaan 20 hiiliatomia, suoloista, pienen molekyyllipainon tai helposti siirtyvien organometalliyhdisteiden, kuten esimerkiksi nestemäisten yhdisteiden, ollessa sopivimpia, koska eräs niiden ominaisuuksista on helpompi ja tasaisempi jakautuminen kopolymeeriin.

Erityisen sopivista lyijy- ja tinaorganometalliyhdisteistä voidaan mainita C_2 - C_{13} -ryhmän happojen suolat, kuten dibutyyylitinan diasetaatti ja dilaauraatti, lyijyoktoaatti, lyijy- ja tinastearaatit, merkaptidit, kuten alkyylitinan tioglykolaaetit ja alkyylitinan merkaptosetaatit, sulfidit, kuten tinan alkyylisulfidit ja karboksylaattit.

0,05-5 paino-%:n määrät etyleeni-hydroksialkyyliesterikopolymeeristä laskettuna organometalliyhdistettä riittävät verkkoittamaan kopolymerin täydellisesti lämpötiloissa, jotka ovat yleensä huonelämpötilan, noin 20°C:n, ja 300°C:n väliltä. Tämä verkkouttamismenetelmä soveltuu erityisesti etyleeniperustaisiin kopolymeereihin, mukaan luettuna seos, jossa on mukana vähintään yksi muu polymeroituva etyleenityydyttämätön monomeeri, kuten esimerkiksi vinyylisetaatti tai etyyliakrylaatti ja hydroksialkyyliakrylaatti tai -metakrylaatti. Kuten yleensä, nämä kopolymeerit voivat sisältää 0,5-40 paino-% hydroksyloidun akrylaatin tai metakrylaatin polymeroitumistuotetta.

Verkkoutumisreaktio tapahtuu kopolymeerin muuntumisen aikana, mutta se voi tapahtua myös kopolymeerin muuntumisen jälkeen. Tämä tarkoittaa, että organometalliyhdisteen ja kopolymeerin kosketushetkellä ei ole väliä. Vaikka hyväksi todetussa menetelmässä kopolymeeri ja organometalliyhdiste sekoitetaan keskenään lämpötilassa, joka on mieluiten huoneenlämpötilan ja 300°C:n väliltä, ja mieluiten kopolymeerin sulamislämpötilaa lähellä olevassa lämpötilassa, mikään muukaan kosketukseen saattamistapa ei ole poissuljettu. Erityisesti saattaa olla edullista muuntaa kopolymeeri etukäteen ja sitten, verkkoutumisen käynnistämiseksi, saattaa saatu aine pintakosketukseen organometalliyhdisteen kanssa millä tahansa sopivalla tavalla, mukaanluettuna esimerkiksi aineen antaminen olla riittävän pitkän ajan organometalliyhdisteen sisältävässä liuoksessa tai emulsiossa.

On selvää, että verkkoutettu etyleeni-hydroksialkyylisterikopolymeeri voidaan valmistaa in situ kuumaoksastamalla sekoittimessa esteri etyleenipolymeeriin tai -kopolymeeriin jonkin katalyysaattorin, kuten orgaanisen peroksidin, läsnäollessa ja sitten lisätä tietyn ajan kuluttua sekoittaen organometalliyhdiste.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä sitä rajoittamatta.

Verkkoutumisen kehittyminen todetaan joko sekoitusmomentin muutoksista tai mittaamalla geeliaste 24 tunnin ajan palautusvirtauksessa ksyleenissä. Viimeksi mainitussa tapauksessa liukenematon osa kuivataan muutaman sadan Pa:n tyhjössä noin 110°C:ssa, kunnes paino vakioituu, geeliytymisasteen ollessa ilmaistu painoprosentteina liukenemattomasta osasta.

Juoksevuuskokeista saadut tulokset on myös esitetty.

Esimerkki 1

50 /um paksuinen etyleenin ja 7-paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeerikalvo, jonka juoksevuusluku (Melt Index:

MI) on 4, valmistetaan puhalluspursottamalla 150°C:ssa. Kalvossa ei esiinny sulamattomia kohtia. Kalvon annetaan olla 8 tunnin ajan 100°C:ssa emulsiossa, jossa on 0,5 paino-%:a dibutyylitinadilauraattia veteen sekoitettuna ja myös 0,1 %:a alkyyliryypolyetyleeniglykolia (Antarox) pinta-aktiivisena aineena.

Geeliaste mitataan sitten ja sitä verrataan samanlaisen käsittelemättömän kalvon ja toisen samanlaisen samoissa olosuhteissa, mutta emulsiossa, jossa ei ole dibutyylitinadilauraattia (DBTL), käsitellyn kalvon geeliytymisasteeseen.

	Geeliaste
Käsittelemätön kalvo	0
Ilman DBTL:a käsitelty kalvo	0
DBTL-käsitelty kalvo	43,3

Esimerkki 2

Sekoittamalla 140°C:ssa 10 minuutin ajan BRABENDER W50-EC -sekoittimessa etyleenin ja 2-paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeriä ja vastaavasti 1,0 paino-%:a ja 2,0 paino-%:a DBTL:a valmistetaan seokset A ja B.

Puristamalla 250 baarin paineella 130°C:ssa valmistetaan 1 mm:n paksuisia levyjä, joita jälkikäsitellään uunissa 100°C:ssa 8 tunnin ajan. Vertailun vuoksi samat kokeet tehdään kopolymeerille ilman DBTL:a.

Geeliasteen mittausta antaa seuraavat tulokset:

	Geeliaste
Vertailukoe	0
Koe A	24,1
Koe B	36,6

Esimerkki 3

Sekoitetaan esimerkin 2 mukaisessa BRABENDER-sekoittimessa ty-
pessä nopeudella 2-50 kierrosta/min 99,5 paino-%:a etyleenin
ja 7 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeriä, jonka MI
on 3,5, ja 0,5 paino-%:a DBTL:a. Suoritetaan vertailukokeet
ilman DBTL:a.

Sekoittaminen 240°C:ssa suoritetaan 0,6 % DBTL:a ollessa läs-
nä.

Sekoitusmomentin Nx_m muutokset eri lämpötiloissa on annettu
seuraavassa taulukossa.

Sekoitusmomentin muutos (Nxm) tOC

Sekoitus- momentin muutos (Nxm) tOC	Sekoitus- aika min	1	5	6	10	12	14	15	16	18	20	25	30	35	40
1600C	DBTL-li- säys 6 min kuluttua	8,1	-	6,3	6,7	-	-	7,4	-	-	8,3	-	-	-	-
	Vertailu	8,1	-	6,3	6,4	-	-	6,4	-	-	6,4	-	-	-	-
	DBTL-li- säys 6 min kuluttua	6,9	-	5,4	5,7	-	-	6,6	-	-	7,8	9	-	-	-
1800C	DBTL-li- säys 6 min kuluttua	6,9	-	5,4	5,5	-	-	5,5	-	-	5,5	-	-	-	-
	Vertailu	6,9	-	5,4	5,5	-	-	5,5	-	-	5,5	-	-	-	-
	DBTL-li- säys 20 min kuluttua	6	4,5	-	4,5	-	-	5,4	-	-	6,6	9	10,5	12	13
2000C	DBTL-li- säys 20 min kuluttua	6	4,5	-	4,5	-	-	5,4	-	-	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4
	Vertailu	6	4,5	-	4,5	-	-	5,4	-	-	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4
	DBTL-li- säys 10 min kuluttua	3,3	-	-	4,5	12	17,4	-	4	1,5	-	-	-	-	-
2400C	DBTL-li- säys 10 min kuluttua	3,3	-	-	4,5	5,1	5,4	-	6,1	6,8	-	-	-	-	9,4
	Vertailu	3,3	-	-	4,5	5,1	5,4	-	6,1	6,8	-	-	-	-	9,4
	DBTL-li- säys 10 min kuluttua	3,3	-	-	4,5	5,1	5,4	-	6,1	6,8	-	-	-	-	9,4

Esimerkki 4

BRABENDER-sekoittimessa, joka on samanlainen kuin esimerkissä 2, sekoitetaan 10 minuutin ajan nopeudella 50 kierrosta/min ja 130°C:ssa:

	Paino-osaa Koe A	Paino-osaa Koe B
Etyleenin ja 7-paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	99,3	98,8
Tinadibutyyliidilau- raatti (DBTL)	0,5	1,0
Hapettumisenesto- aine (Irganox 1010)	0,2	0,2

Näistä seoksista samoin kuin seoksesta, joka ei sisällä DBTL:a, valmistetaan 1 mm:n paksuisia levyjä 160°C:ssa 250 baarin paineessa. Näiden levyjen, jotka pidetään vastalevyjen välissä, lämpötila nostetaan 200°C:een tunnin ajaksi verk-koutumisen aikaansaamiseksi lämmössä. Vertailulevyllä ei ole minkäänlaista mekaanista kestävyyttä.

Kokeista A ja B saaduista jäädytetyistä levyistä leikataan painonnostotangon tyyppisiä koekappaleita, joihin ripustetaan painoja, jotka aikaansaavat 2 kg/cm² kuormituksen. Ne asetetaan tuuletuksella varustettuun uuniin, jonka lämpötila on 150°C, 75 minuutiksi.

Ajan funktiona mitattu venymä on annettu seuraavassa taulukos-sa:

Aika min	Koe A	Koe B
5	127 %	64 %
10	133 %	67 %
15	134 %	67 %
75	145 %	67 %

Esimerkki 5

Esimerkin 2 mukaisessa BRABENDER-sekoittimessa sekoitetaan tyypessä nopeudella 50 kierrosta/min 99 paino-%:a etyleenin ja 2,5 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeriä ja 1 % DBTL:a, joka on lisätty sekoitushetkellä $t = 0$. Samoissa olosuhteissa sekoitetaan kopolymeeri ilman DBTL:a.

Sekoitusmomentin NxM muutokset eri lämpötiloissa on annettu seuraavassa taulukossa:

Sekoitus-Sekoitus- momentin aika muutos min (NxM) t°C		0	6	10	20	30	40	50	60
200°C	Koe	5,07	7,25	7,70	7,80	10,35	12,25	13,70	15,35
	Vertailu	5,07	-	-	-	-	-	-	5,20
220°C	Koe	4,40	8,20	8,65	10,85	13,70	16,15	17,80	18,40
	Vertailu	4,40	-	-	-	-	-	-	4,50
240°C	Koe	3,65	10,45	11,95	16,75	15,00	Liituuntuminen		
	Vertailu	3,65	-	-	-	3,70			

Esimerkki 6

Toistetaan esimerkki 5 korvaamalla DBTL dibutyylitinan diase-taatilla (DBTDA).

Saadut tulokset ovat seuraavat:

Sekoitus-	Sekoitus-	0	6	10	20	30	40	50	60
momentin	aika								
muutos	min								
(NxM)	t°C								
200°C	Koe	4,55	9,45	9,40	11,80	14,15	15,55	15,70	15,60 (tuote ulos uunista)
	Vertailu	4,55	-	-	-	-	-	4,60	
220°C	Koe	3,25	10,40	11,40	15,00	16,05	-	-	-
	Vertailu	3,25	-	-	-	4,25	-	-	-
240°C	Koe	3,25	12,80	Liituuntuminen					
	Vertailu	3,25	-	-	3,25				

Esimerkki 7

Toistetaan esimerkki 5 korvaamalla DBTL 1 %:lla tinaoktoattia ja lisätään 0,2 %:a hapettumisenestoainetta (Santonox R).

Saadut tulokset ovat seuraavat:

Sekoitus-	Sekoitus-	0	6	10	20	30	40	50	60
momentin	aika								
muutos	min								
(NxM)	t°C								
200°C	Koe	4,25	5,45	6,10	6,45	7,80	8,65	9,70	10,45
	Vertailu	4,2	-	-	-	-	-	-	4,3

Esimerkki 8

Esimerkin 2 mukaisessa BRABENDER-sekoittimessa sekoitetaan ty-
pessä nopeudella 50 kierrosta/min 98,8 paino-%:a etyleenin ja
15 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeriä, 1 % DBTL:a
ja 0,2 %:a hapettumisestoainetta (Santonox R). Valmistetaan
samoissa olosuhteissa vertailuseos ilman DBTL:a.

Saadut tulokset ovat seuraavat:

Esimerkki 9

Esimerkin 2 mukaisessa BRABENDER-sekoittimessa sekoitetaan ty-
pessä nopeudella 50 kierr./min ja 200°C:ssa etyleenin ja 5,5
paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeriä ja kunkin seok-
sen painosta 2 %:a kahdenarvoista lyijystearaattia (koe 1),
0,5 %:a tinamaleaattia (koe 2), 1 % tinamaleaattia (koe 3).

Saadut tulokset ovat seuraavat:

Sekoitus- momentin muutos (Nxm) 200°C	Sekoitus aika minuutteina						
	0	0,5	1	2	3	4	7
Koe 1	6,2	7,6	11,4	12,5	12,8	12,9	Liituuntuminen
Koe 2	6,0	9,0	10,5	12,0	12,7	12,8	Liituuntuminen
Koe 3	6,1	11,0	13,4	Liituuntuminen			
Vertailu	6,1	-	-	-	6,1		

Esimerkki 10

Esimerkin 2 mukaisessa BRABENDER-sekoittimessa sekoitetaan 15
minuutin ajan 130°C:ssa nopeudella 50 kierrosta/min:

Paino-osaa
Koe 1 Koe 2

Etyleenin ja 10 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	98,8	-
Etyleenin ja 15 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	-	98,8
DBTL	1,0	1,0
Hapettumisenestoainetta (Santonox R)	0,2	0,2

Kummastakin näistä seoksista samoin kuin vertailuseoksista, jotka eivät sisällä DBTL:a, valmistetaan 1 mm:n paksuisia levyjä 130°C:ssa puristamalla 5 minuutin ajan 15 tonnin painolla. Näiden vastalevyjen väliin asetettujen levyjen lämpötila nostetaan 200°C:een 30 minuutin ajaksi, jotta verkkoutuminen tapahtuu lämmön vaikutuksesta.

Geeliytymisasteet mitataan sitten kustakin koekappaleesta.

	Geeliaste	
	Sulaminen 130°C	Sulaminen 200°C
Vertailuseokset	0	0
Koe 1	0	70
Koe 2	0	87

Esimerkki 11

Esimerkin 10 olosuhteissa sekoitetaan seuraavat seokset:

	Koe 1	Koe 2	Koe 3	Vertailukokeet	
				1	2
Etyleenin ja 10 paino-% hydrok- sietyyliakrylaa- tin kopolymeeri	98,8	98,8	-	99,8	-
Etyleenin ja 5 paino-% hydrok- sietyyliakrylaa- tin ja 10 paino-% etyyliakrylaatin tripolymeeri	-	-	98,8	-	99,8
DBTL	1,0	-	-	-	-
Dibutyylitina- diasetaatti	-	1,0	1,0	-	-
Hapettumisenesto- aine (Santonox R)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Esimerkin 10 olosuhteissa valmistetaan levyjä, joita pidetään uunissa 100°C:ssa 8 tunnin ajan, jotta verkkoutuminen saadaan tapahtumaan lämmön vaikutuksesta.

Lopuksi mitatut geeliasteet on annettu seuraavassa.

	Geeliaste	
	5 min 130°C	8 h 100°C
Vertailukokeet 1 ja 2	0	0
Koe 1	0	37
Koe 2	0	71
Koe 3	26	71

Esimerkki 12

BRABENDER W50 EC -sekoittimessa sekoitetaan typessä nopeudella 50 kierr./min ja 200°C:ssa seuraavat seokset:

	Paino-osaa	
	Koe 1	Koe 2
Etyleenin ja 5 paino-% hydroksipropyyliakrylaatin kopolymeeri (MI = 24)	9,2	-
Etyleenin ja 5 paino-% hydroksietyyli-metakrylaatin kopolymeeri (MI = 10)	-	99,2
Dibutyyliitinamaleaatti (DBTM)	0,5	0,5
Hapettumisenestoaine (Irganox 1010)	0,3	0,3

Sekoitusmomentin Nx_m muutokset tässä lämpötilassa annetaan seuraavassa taulukossa:

Esimerkki 13

Toistetaan esimerkin 12 kokeiden 1 ja 2 koostumukset, jotka sekoitetaan työssä BRABENDER-sekoittimessa 130°C:ssa ja nopeudella 50 kierr./min 10 minuutin ajan. Puristamalla 250 baarin paineella 130°C:ssa valmistetaan 1 mm:n paksuisia levyjä, jotka jälkikäsitellään uunissa 100°C:ssa 8 tunnin ajan. Vertailun vuoksi sama koe suoritetaan kopolymeerillä, jossa ei ole DBTL:a. Geeliasteen mittausta sekä mekaaniset ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa:

V E T O K O K E E T

Kokeet	Juoksevuus- rajavastus (MPa)	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymä %	Geeli- aste %
Vertailu	*n.d.	n.d.	n.d.	0
1	12	10	80	31
2	12	10	80	15

*n.d. : ei määritetty

Esimerkit 14 ja 15 eivät kuulu patenttivaatimuksissa määritellyn keksinnön piiriin. Ne esitetään tässä vertailuesimerkeinä.

Esimerkki 14

Esimerkin 12 BRABENDER-sekoittimessa sekoitetaan 200°C:ssa työssä nopeudella 30 kierr./min seokset 1, 2, 3, 4.

	P a i n o - o s a a			
	Koe 1	Koe 2	Koe 3	Koe 4
Etyleenin ja 2 paino-% hydroksietyyliakrylaa- tin kopolymeeri	100	100	100	100
Tetrabutyyliortotitanaatti 3,1		1,01	1,01	0,81
Hapettumisenestoaine (Santonox R)	0,2	0,2	0	0,2

Sekoitusmomentin Nx_m muutokset tässä lämpötilassa on annettu seuraavassa taulukossa:

Sekoitus-

aika min	0	1	1,5	5	10	14	20	26	36	42	46
Koe 1	3,75	7,05	10,00	(liituuntuminen 1,5 min)							
Koe 2	4,10	5,70	6,20	8,10	8,40	9,00	10,00	10,60	11,30	11,20	11,40
Koe 3	3,70	5,75	6,60	7,95	8,80	9,60	10,80	11,60	11,60	11,50	11,60
Koe 4	4,10	5,55	6,05	8,65	9,30	10,10	11,00	11,30	11,00	-	-

Esimerkki 15

Toistetaan esimerkki 14, mutta seuraavalla koostumuksella:

Etyleenin ja 2 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	100
Tetraisopropyyliortotitanaatti	1,01
Hapettumisenestoaine (Santonox R)	0,2

Sekoitusmomentin muutokset 200°C:ssa:

Sekoitusaika min	0	1	2	5	10	14	26	36	42
Momentti Nx _m	4,10	6,80	8,80	11,30	12,30	12,40	12,35	12,65	12,70

Esimerkki 16

Esimerkin 12 olosuhteissa sekoitetaan nopeudella 50 kierr./min tyypessä 200°C:ssa seuraavat koostumukset:

	Paino - osaa		
	Koe 1	Koe 2	Koe 3
Etyleenin ja 18 paino-% vinyyliasetaatin kopolymeeri (MI = 140)	100	-	-
Etyleenin ja 18 paino-% vinyyliasetaatin ja 5 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	-	100	-
Etyleenin ja 5 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri	-	-	100
DBTM	0,5	0,5	0,5
Hapettumisenestoaine (Santonox R)	0,2	0,2	0,2

Sekoitusmomentin Nxm muutokset 200°C:ssa on ilmoitettu seuraavassa taulukossa:

Sekoitus- aika min										
	0	1	2	4	8	10	20	26	32	38
Koe 1	0,30	0,35	-	-	-	-	-	-	-	0,35
Koe 2	2,40	3,15	4,30	5,60	5,90	liituuntuminen				
Koe 3	2,40	3,20	4,75	5,40	6,45	7,35	10,70	12,05	12,05	12,25 liituuntuminen

Vinyyliasetaatin läsnäolo nopeuttaa verkkoutumiskinetiikkaa.

Esimerkki 17

Esimerkin 12 sekoittimessa sekoitetaan nopeudella 50 kierrosta/min työssä 200°C:ssa seuraavat koostumukset:

	P a i n o - o s a a			
	Koe 1	Koe 2	Koe 3	Koe 4
Etyleenin ja 18 paino-% vinyyliasetaatin kopoly- meeri (MI = 2)	100	-	-	-
Etyleenin ja 15,7 paino-% vinyyliasetaatin ja 5 pai- no-% hydroksietyyliakrylaa- tin kopolymeeri (MI = 2,9)	-	100	-	-
Etyleenin ja 21 paino-% vinyyliasetaatin ja 5 pai- no-% hydroksietyyliakrylaa- tin kopolymeeri (MI = 13,2)	-	-	100	-
Etyleenin ja 4,5 paino-% hydroksietyyliakrylaatin kopolymeeri (MI = 5,8)	-	-	-	100
DBTM	1	1	1	1
Hapettumisenestoaine (Santonox R)	0,2	0,2	0,2	0,2

Sekoitusmomentin Nx_m muutokset 200°C:ssa on esitetty seuraavassa taulukossa:

Sekoitus-

aika

min	0	1	2	3	8	10	16	20	26	32	38	40
Koe 1	3,25	0,80	3,15	3,60	3,60	3,70	3,80	3,85	3,90	4,00	4,15	4,15
Koe 2	3,25	4,25	8,85	11,75	(liituuntuminen)							
Koe 3	1,50	2,30	6,40	12,30	(liituuntuminen)							
Koe 4	2,30	3,00	5,00	6,70	9,90	10,50	(liituuntuminen 11 min)					

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymeerin verkkouttamiseksi, tunnettu siitä, että sen annetaan reagoida jonkin lyijyn tai tinan organometalliyhdisteen kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että organometalliyhdiste valitaan orgaanisten happojen suolojen joukosta.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hapon suola valitaan orgaanisten happojen, jotka sisältävät korkeintaan 25 hiiliatomia, suoloista.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että organometalliyhdiste valitaan tuotteista, joilla on pieni molekyylipaino.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että organometalliyhdiste valitaan dibutyyli-tinadiasetaatin, dibutyyli-tinadilauraatin, lyijyoktoatin, lyijystearaatin ja tinastearaatin joukosta.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kopolymeerin annetaan reagoida 0,05-5 paino-%:n kanssa organometalliyhdistettä.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä etyleenin ja hydroksialkyyliesterin kopolymeerin verkkouttamiseksi, tunnettu siitä, että etyleenin ja hydroksialkyyliakrylaatin tai -metakrylaatin kopolymeerin annetaan reagoida organometalliyhdisteen kanssa.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kopolymeeri perustuu myös johonkin kolmanteen polymeroituvaan etyleenittydyttämättömään monomeeriin.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kolmas monomeeri on vinyyliasetaatti tai etyyliakrylaatti.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kopolymeeri sisältää 0,5-40 paino-% hydroksialkyyliakrylaatin tai -metakrylaatin polymeroitumistuotetta.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kopolymeeri ja organometalliyhdiste sekoitetaan lämpötilassa, joka on huoneenlämpötilan ja 300°C:n välillä.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kopolymeerin muuntumisen jälkeen saatu aine saatetaan pintakosketukseen organometalliyhdisteen kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för tvärbinding av en kopolymer av etylen och hydroxialkylester, **kännetecknat** av att den omsätts med en organisk metallförening av bly eller tenn.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den organiska metallföreningen väljs bland salter av organiska syror.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att saltet av en syra väljs bland salter av organiska syror som innehåller högst 25 kolatomer.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, **kännetecknat** av att den organiska metallföreningen väljs bland produkter som har liten molekylvikt.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, **kännetecknat** av att den organiska metallföreningen väljs bland dibutyltenndiacetat, dibutyltenndilaurat, blyoktoat, blystearat och tennstearat.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, **kännetecknat** av att kopolymer omsätts med 0,05 - 5 vikt-% av en organisk metallförening.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 6 för tvärbindning av en kopolymer av etylen och hydroxialkyester, **kännetecknat** av att etylen och hydroxialkylakrylat eller -metakrylat omsätts med en organisk metallförening.
8. Förfarande enligt patentkravet 7, **kännetecknat** av att kopolymeren baserar sig också på någon tredje polymeriserande etylenomättad monomer.
9. Förfarande enligt patentkravet 8, **kännetecknat** av att den tredje monomeren är vinylacetat eller etylakrylat.
10. Förfarande enligt något av patentkraven 7 - 9, **kännetecknat** av att kopolymeren innehåller 0,5 - 40 vikt-% av polymeriseringsprodukt av hydroxialkylakrylat eller -metakrylat.
11. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 10, **kännetecknat** av att kopolymeren och den organiska metallföreningen blandas i temperaturen mellan rumstemperatur och 300°C.
12. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 10, **kännetecknat** av att material, som erhållits efter kopolymerens konversion, omsätts med en organisk metallförening.