

①



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: C 08 K 5/10
C 08 K 5/34
C 08 F 259/08
C 08 J 3/24



⑪

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

619 252

⑳ Gesuchsnummer: 13181/74

㉔ Anmeldungsdatum: 01.10.1974

㉓ Priorität(en): 01.10.1973 US 402302

㉒ Patent erteilt: 15.09.1980

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1980

㉑ Inhaber:
International Standard Electric Corporation, New
York/NY (US)

㉒ Erfinder:
Elihu J. Aronoff, Framingham/MA (US)
Kewal Singh Dhami, Shrewsbury/MA (US)

㉓ Vertreter:
Dipl.-El.-Ing. Hans F. Bucher, Bern

㉔ Vernetzungsmischung.

㉔ Die Vernetzungsmischung enthält einen Diallylester einer Dicarbonsäure, in der die Carboxylgruppen über einen organischen Rest verbunden sind, zusammen mit einem mindestens drei Carballyloxygruppen enthaltenden Polyallylester einer mindestens drei Carboxylgruppen an einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest aufweisenden Carbonsäure oder einem der folgenden Triallylester: Isocyanursäuretriallylester, Tris-(allyloxycarbonyläthyl)-isocyanurat, Tris-(allyloxycarbonyl)-isocyanurat, Triallylester von 1, 3, 5-Tris(monocarboxyalkyl)-benzol, Triallylester von 5-Carboxy-m-phenylendiessigsäure, Triallylester von α, α -Bis-(4-carboxyphenyl)-propionsäure. Die Mischung eignet sich zum Vernetzen von Fluorkohlenstoff-Polymeren mit hoher Verarbeitungstemperatur unter Anwendung einer geringen Strahlendosis. Mit einer derartigen Vernetzungsmischung ist es möglich, sowohl eine Weichmachung bei der Hochtemperaturverarbeitung der Fluorkohlenstoff-Polymeren als auch erwünschte Eigenschaften des vernetzten Produktes, wie Deformationswiderstand bei erhöhter Temperatur, zu erzielen. Dieser Deformationswiderstand ist z.B. bei Draht- und Kabelisolierungen wichtig.

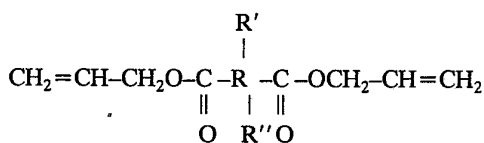
PATENTANSPRÜCHE

1. Vernetzungsmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:

A einen Diallylester einer Dicarbonsäure, in der die Carboxylgruppen über einen organischen Rest verbunden sind, und

B einen mindestens drei Carballyoxygruppen enthaltenden Polyallylester einer mindestens drei Carboxylgruppen an einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest aufweisenden Carbonsäure oder einen der folgenden Triallylester: Isocyanursäuretriallylester, Tris-(allyloxycarbonyläthyl)-isocyanurat, Tris-(allyloxycarbonyl)-isocyanurat, Triallylester von 1,3,5-Tris-(monocarboxyalkyl)-benzol, Triallylester von 5-Carboxy-m-phenylendiessigsäure, Triallylester von α,α -Bis-(4-carboxyphenyl)-propionsäure.

2. Vernetzungsmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Diallylester der folgenden Strukturformel entspricht:



in der R ein vierwertiger organischer Rest mit 4 bis 20 C-Atomen ist, z.B. ein vierwertiger Alkyl-, Cycloalkyl-, gemischter Alkyl-cycloalkyl- oder Arylalkylrest, und R' und R'' gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest stehen,

wobei der zweiwertige Rest -R- insgesamt 10 bis 34 C-Atome aufweist.

3. Vernetzungsmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Diallylester aus den Diallylestern der folgenden Dicarbonsäuren ausgewählt ist: Decandicarbonsäure, Brassyssäure, Bis-(cyclohexancarbonsäure), Hexadecandicarbonsäure, Octadecandicarbonsäure, Diundecylensäure, Tricyclodecandicarbonsäure, p-Methandicarbonsäure, 1,2-Dicyclohexyläthan-4,4'-dicarbonsäure, 2,2,3,2',2',3'-Hexamethyldicyclopentyl-3,3'-dicarbonsäure, 1,2,2-Trimethylcyclopentancarboxyl-3- β -propionsäure, Methylhomokampfersäure, β -Äthylhomokampfersäure, 2,6-Dibutylpimelinsäure, α -n-Octylsebacinsäure, β -Methyl- α -allyladipinsäure, 2,2,5,5-Tetramethylhexen-3-dicarbonsäure, 3,4-Diisopropylhexen-3- α,ω -dicarbonsäure, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl- β,β' -diphenyladipinsäure, 2,2,3-Trimethyl-3-carboxycyclopentylphenylethylsäure, 2,6-Dibenzylpimelinsäure, 1,3-Diphenylcyclobutan-bis-(α -phenylpropionsäure), 1,4,1',4'-Tetramethyl-5,8,5',8'-tetrahydrodinaphthyl-2,2'-dipropionsäure, Phenylindandicarbonsäure.

4. Vernetzungsmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente B einen Triallylester enthält, der ausgewählt ist aus: Trimesinsäuretriallylester, Trimellitsäuretriallylester, Isocyanursäuretriallylester, Tris-(allyloxycarbonyl)-isocyanurat, Tris-(allyloxycarbonyläthyl)-isocyanurat, Triallylester von 1,3,5-Tris-(monocarboxyalkyl)-benzol, der z.B. der Triallylester von Benzol-1,3,5-triessigsäure sein kann, Triallylester von 5-Carboxy-m-phenylendiessigsäure, Triallylester von 1,3,5-Tris-(2-carboxyphenyl)-benzol, Triallylester von 1,3,5-Tris-(4-carboxyphenyl)-benzol, Triallylester von 4,6-Bis-(2-carboxyphenyl)-o-tolylsäure, Triallylester von α,α -Bis-(4-carboxyphenyl)-propionsäure.

5. Verwendung der Vernetzungsmischung nach Anspruch 1 als vernetzende Komponente in Fluorkohlenstoff-Homopoly-

meren oder -Copolymeren mit hoher Verarbeitungstemperatur, die durch eine geringe Strahlendosis vernetzt werden.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorkohlenstoff-Homopolymer oder -Copolymer ein Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymer, Äthylen-Chlortrifluoräthylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid-Homopolymer, Tetrafluoräthylen-Vinylidenfluorid-Copolymer, Tetrafluoräthylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Tetrafluoräthylen-Copolymer oder eine Mischung von in dieser Aufzählung angeführten Polymeren ist.

Die Erfindung betrifft eine Vernetzungsmischung zweier Allylester und ihre Verwendung als Vernetzer für Fluorkohlenstoff-Polymere.

Vor kurzem hat man entdeckt, dass bestimmte Diallylester von Dicarbonsäuren bei Polymerzusammensetzungen, insbesondere bei Fluorkohlenstoffen für hohe Verarbeitungstemperaturen, eine bemerkenswerte Kombination aus nützlichen Eigenschaften bezüglich der Weichmachung und Vernetzung zeigen. Die Diallylester wirken als Weichmacher der Fluorkohlenstoff-Polymere während deren Hochtemperaturverarbeitungsprozesse, und zusätzlich erzeugen sie vernetzte Polymere von hervorragenden chemischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Zu dieser Klasse von Diallylestern gehören die Ester von Phenylindandicarbonsäure. Diese Verbindungen und ihre Anwendung sind Gegenstand der DE-OS 23 16 940. Eine zweite Klasse von Diallylestern mit der gleichen Wirkung sind die Ester von Alkyl-, Cycloalkyl-, gemischten Alkyl-cycloalkyl- oder Arylalkyl-dicarbonsäuren.

Die Vernetzung einer bestimmten Gruppe von Fluorkohlenstoff-Polymeren wie z.B. Polyvinylidenfluorid und bestimmten Polyfluorkohlenstoff-Elastomeren niedrigerer Verarbeitungstemperatur mit Triallylestern von Cyanur- und Isocyanursäure ist bekannt. Darüber hinaus wird die Vernetzung von Fluorkohlenstoff-Polymeren mit Triallylester von Arylcarbonsäuren in der DE-OS 23 36 625 beschrieben.

Die Dehnung und auch die Flexibilität von vernetzten Polymeren lassen sich mit den bekannten Systemen nur auf Kosten des Deformationswiderstandes verbessern.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, vernetzende Reaktionspartner für Fluorkohlenstoff-Polymere zu schaffen, durch deren Anwendung sich der obengenannte Nachteil vermeiden lässt. Diese Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 angegebene Erfindung gelöst.

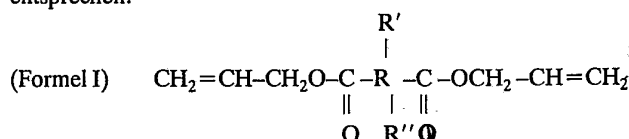
Die vorliegende Erfindung beruht somit auf der Entdeckung, dass bestimmte Mischungen von Polyallylestern ausgezeichnete, breit gestreute Eigenschaften sowohl der vernetzten Produkte als auch günstige Voraussetzungen für ihre hohen Verarbeitungstemperaturen schaffen. Die speziellen Diallylester nach der Erfindung tragen zu einer vorzüglichen Weichmachung während der Hochtemperaturverarbeitung bei und ergeben in Kombination mit Tri- oder Tetraallylester bei hohen Temperaturen hervorragende mechanische Eigenschaften und einen Deformationswiderstand nach dem Vernetzen. Die Eigenschaften der Mischung sind einzigartig und aus der Kenntnis der Eigenschaften der ungemischten einzelnen Ester nicht voraussagbar. Wie bereits gesagt, lassen sich die Dehnung und auch die Flexibilität von vernetzten Polymeren z.B. in den bislang bekannten Systemen nur auf Kosten des Deformationswiderstandes verbessern. Die vernetzten Mischungen nach der vorliegenden Erfindung ergeben jedoch eine Kombination aus Dehnung und Deformationswiderstand, die merklich über dem Durchschnitt dieser Werte liegt, die man mit der alleinigen Benutzung der einzelnen Ester erhält. Speziell bei erhöhten

Temperaturen ist der Deformationswiderstand von wesentlicher Bedeutung bei vielen Anwendungen, z.B. bei der Draht- und Kabelisolierung, wo die Deformation oft der wesentlichste Grund für Fehler ist.

Die Vernetzungsmischungen nach der Erfindung bestehen aus einer Mischung zweier Allylester, von denen der eine Ester ein Diallylester einer Dicarbonsäure ist, in der die Carboxyl-Gruppen über einen organischen Rest verbunden sind, und der andere Ester ein mindestens drei Carballyloxygruppen enthaltender Polyallylester einer mindestens drei Carboxylgruppen an einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest aufweisenden Carbonsäure oder einer der folgenden Triallylester: Isocyanursäuretrialylester, Tris-(allyloxycarbonyläthyl)-isocyanurat, Tris-(allyloxycarbonyl)-isocyanurat, Triallylester von 1,3,5-Tris-(monocarboxyalkyl)-benzol, Triallylester von 5-Carboxy-m-phenylendiessigsäure, Triallylester von α,α -Bis-(4-carboxyphenyl)-propionsäure ist.

Die Mischungen sind insbesondere geeignet zum Weichmachen und Vernetzen von Fluorkohlenstoff-Polymeren mit hoher Verarbeitungstemperatur.

Die hier verwendeten Diester können Diallylester von Dicarbonsäuren sein, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:

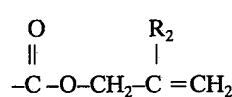
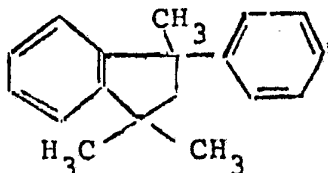
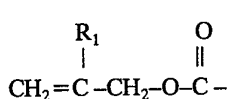


Darin ist R ein vierwertiger organischer Rest mit 4 bis 20 C-Atomen, z.B. ein vierwertiger Alkyl-, Cycloalkyl-, gemischter Alkylcycloalkyl- oder ein Arylalkyl-Rest, und R' und R'' sind gleich oder verschieden und stehen für ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkyl- oder

Arylrest, wobei der zweiwertige Rest -R- insgesamt 10-34 C-Atome aufweist.

In Formel I ist vorzugsweise das C-Atom der Carbonyl-Gruppe aus der Allyloxycarbonyl-Gruppe an ein Alkyl-Kohlenstoffatom gebunden. Wenn R in der Formel I ein Arylalkyl-Rest ist oder wenn R' oder R'' Aryl- oder Arylalkyl-Reste sind, wird ein Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen (oder alicyclischen) C-Atomen in R, R' und R'' angestrebt, das unter 3:1 liegt, vorzugsweise bei 2:1.

Beispielhaft für bevorzugte Diallylester, die in den Mischungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind die

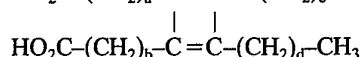


in der R₁ und R₂ Wasserstoffatome sind.

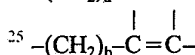
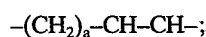
Die in der Mischung vorliegenden Polyallylester sind vorzugsweise drei Carballyloxygruppen enthaltende Polyallylester einer mindestens drei Carboxylgruppen an einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest aufweisenden Carbonsäure.

Bevorzugte Triallylester sind Triallylester von Arylpolycarbonsäuren nach der Anmeldung P 23 36 625. Beispiele sind die

Diallylester von Decandicarbon- und Brassylsäure. In diesen Estern stellt R eine einfache aliphatische Kette mit 10 bzw. 11 C-Atomen dar, und R' und R'' sind Wasserstoffatome in der oben gezeigten Formel I. Weitere Beispiele von bevorzugten Diallylestern sind solche, die aus Bis-(cyclohexan-carbonsäure) hergestellt werden, wo R ein Bicycloalkyl-Rest mit 12 C-Atomen ist. Ester von «Dimersäuren» sind ebenfalls einsetzbar. Man versteht darunter Säuren, die durch säurekatalysierte Dimerisation von natürlichen Fettsäuren mit 18 C-Atomen hergestellt werden. In diesen Verbindungen besitzt R vornehmlich eine C-C-Doppelbindung und einen alicyclischen Ring in einer sonst aliphatischen Kette. Die Säure hat die verallgemeinerte Strukturformel:



und ein Ester mit der Säure nach der Formel II hätte dementsprechend die Struktur von Formel I, in der R gleich



R' gleich $-(\text{CH}_2)_c-\text{CH}_3$, R'' gleich $-(\text{CH}_2)_d-\text{CH}_3$ und die Summe von a, b, c und d eine ganze Zahl zwischen 4 und 28 ist.

Weitere Beispiele von Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung Anwendung finden, sind die Diallylester von Hexadecandicarbonsäure, Octadecandicarbonsäure, Diundecylensäure, Tricyclodecandicarbonsäure, p-Menthandicarbonsäure, 1,2-Dicyclohexyläthan-4,4'-dicarbonsäure, 2,2,3,2',2',3'-Hexamethyldicyclopentyl-3,3'-dicarbonsäure, 1,2,2-Trimethylcyclopentancarboxyl-3- β -propionsäure, Methylhomokampfersäure, β -Äthylhomokampfersäure, 2,6-Dibutylpimelinsäure, α -n-Octylsebacinsäure, β -Methyl- α -allyl-adipinsäure, 2,2,5,5-Tetramethylhexen-3-dicarbonsäure, 3,4-Diisopropyl-hexen-3- α,ω -dicarbonsäure, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl- β,β' -diphenyladipinsäure, 2,2,3-Trimethyl-3-carboxycyclopentylphenyllessigsäure, 2,6-Dibenzylpimelinsäure, 1,3-Diphenylcyclobutan-bis-(α -phenylpropionsäure), 1,4,1',4'-Tetramethyl-5,8,5',8'-tetrahydrodinaphthyl-2,2'-dipropionsäure und dergleichen.

Eine bevorzugte Gruppe von Diallylestern sind die Arylalkyldicarbonsäureester, und zwar die Phenylindan-dicarbonsäureester, die in der DE-OS 23 16 940 beschrieben werden. Sie besitzen die folgende Strukturformel:

Triallylester von Trimesin- und Trimellitsäure. Beispiele für andere Triallylester sind Isocyanursäuretrialylester, Tris-(allyloxycarbonyl)-isocyanurat, Tris-(allyloxycarbonyläthyl)-isocyanurat, Triallylester von 1,3,5-Tris-(monocarboxyalkyl)-benzol, der z.B. der Triallylester von Benzol-1,3,5-triessigsäure sein kann, Triallylester von 5-Carboxy-m-phenylendiessigsäure, der Triallylester von 1,3,5-Tris(2-carboxyphenyl)-benzol, der Trial-

lylester von 1,3,5-Tris-(4-carboxyphenyl)-benzol, der Triallylester von 4,6-Bis-(2-carboxyphenyl)-o-toluolcarbonsäure, der Triallylester von α,α -Bis-(4-carboxyphenyl)-propionsäure.

Es hat sich gezeigt, dass Mischungen dieser Verbindungen ausgezeichnete Eigenschaften als Weichmacher und Vernetzer für Fluorkohlenstoff-Polymere mit hohen Verarbeitungstemperaturen besitzen, eingeschlossen Homopolymere und Copolymere wie Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymere, Äthylen-Chlortrifluoräthylen-Copolymere, Polyvinylidenfluorid-Homopolymere, Tetrafluoräthylen-Vinylidenfluorid-Copolymere, Tetrafluoräthylen-Hexafluorpropylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Tetrafluoräthylen-Copolymere und dergleichen und Mischungen derselben. Die Vernetzer werden normalerweise dem Fluorkohlenstoff-Polymer in Mengen von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymer zugesetzt, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile und ganz speziell 2,5 bis 10 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Polymer. Das Gewicht der Diallylester in einer bevorzugten Ausbildungsform der Erfindung sollte mindestens das eines Tri- oder Tetraallylesters sein. Normalerweise liegt das Verhältnis von Diallylester zu Tri- oder Tetraallylester-Vernetzer im Bereich von 1:4 bis 4:1, wobei ein Verhältnis zwischen 1:1 und 3,5:1 von Diester zu Tri- oder Tetraester bevorzugt wird.

Die folgenden Beispiele erläutern die praktische Anwendung der Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, bedeuten die Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

Dieses Beispiel und die folgenden zwei Beispiele verdeutlichen die wesentliche und unerwartete Erhöhung der Vernet-

zungswirkung, die durch die Anwendung von Mischungen aus Diallyl- und Triallylestern erreicht wird, im Vergleich zu der Verwendung von den einzelnen Estern.

Eine Polymerzusammensetzung (hierin Zusammensetzung A) wurde durch Mischen eines Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymers mit Trimellitsäuretrialylester, und zwar 3 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Copolymer, hergestellt. Eine zweite Polymerzusammensetzung (hierin Zusammensetzung B) wurde durch Mischen des Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymers mit 3 Gewichtsteilen Brassylsäurediallylester hergestellt. Die Zusammensetzungen A und B wurden als Vergleichsproben herangezogen. Eine dritte und vierte Polymerzusammensetzung (hierin Zusammensetzungen C und D) wurden auf ähnliche Weise durch Mischen von Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymer mit einem Gemisch aus Trimellitsäuretrialylester und Brassylsäurediallylester hergestellt. Die Zusammensetzung C enthielt, 1,5 Gewichtsteile Trimellitsäureester und 1,5 Teile Brassylsäureester auf 100 Gewichtsteile Copolymer, und die Zusammensetzung D enthielt 1 Gewichtsteil Trimellitsäureester und 2 Gewichtsteile Brassylsäureester auf 100 Gewichtsteile Copolymer. Magnesiumoxyd in der Höhe von 1 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile Copolymer wurde in jede der vier Zusammensetzungen untergemischt.

Jede der vier Mischungen wurde dann nach 5 Minuten Vorheizen, gefolgt von 5 Minuten bei 276 bis 278° C mit 700 kg/cm² Rammdruck, formgepresst. Bestrahlung der formgepressten Zusammensetzungen mit einer Dosis von 10×10^4 J/kg durch einen auf 1,5 MeV beschleunigten Elektronenstrahl führte zu vernetzten Polymerzusammensetzungen mit den folgenden mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur (250° C):

Tabelle I

Zusammensetzung

	A	B	C	D
Reissfestigkeit (kg/cm ²)	34	35,1	28,6	29,8
Dehnung (% bei 25,4 cm/min Strecken)	223	409	218	282
Heissmodul ⁺ (% , 275° C, 3,5 kg/cm ²)	36	97	42	37

⁺Der Heissmodul bedeutet die prozentuale Dehnung eines Probestreifens von vernetztem Polymer nach Erhitzen der Polymerzusammensetzung auf 275° C und Anlegen einer Belastung von 3,5 kg/cm² an die vernetzte Mischung, während diese sich oberhalb der angegebenen Temperatur befindet.

Beispiel 2

Zusätzliche Zusammensetzungen wurden gemäss dem Verfahren nach Beispiel 1 hergestellt. Sie enthielten Diallylester von Brassylsäure oder Phenylindandicarbonsäure als Vertreter der Diallylesterkomponente in Mischungen mit Trimesinsäuretrialylester als dem Triallylester. Wie in Beispiel 1 war Äthylen-Tetrafluoräthylen das Copolymer. Alle Proben wurden formgepresst und mit Hilfe einer Dosis von 10×10^4 J/kg vernetzt entsprechend dem Verfahren nach Beispiel 1. Die hergestellten Zusammensetzungen waren:

Zusammensetzung	Vernetzende Mischung	
E	Brassylsäurediallylester	-2%
F	Trimesinsäuretrialylester	-2%
	Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	-2%
	Trimesinsäuretrialylester	-2%
G	Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	-4%
	Trimesinsäuretrialylester	
H	Brassylsäurediallylester	-4%
	Trimesinsäuretrialylester	-1%

Die Tabelle II enthält die mechanischen Eigenschaften dieser vernetzten Zusammensetzungen.

Tabelle II

Zusammensetzung

	E	F	G	H
Reissfestigkeit (kg/cm ²)	33,74	31,71	32,76	30,31
Dehnung (% bei 25,4 cm/min Strecken)	268	227	261	227
Heissmodul (% , 275° C, 3,5 kg/cm ²)	40	34	31,5	41

Beispiel 3

Weitere Zusammensetzungen wurden hergestellt, formgepresst und nach den Verfahren aus den Beispielen 1 und 2 vernetzt.

Zusammensetzung Vernetzende Mischung

I (Vergleich)	Triallylisocyanurat	-3%
J (Vergleich)	Triallylisocyanurat	-5%
K (Vergleich)	Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	-3%

L (Vergleich)	Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	-5%
M (Vergleich)	Brassylsäurediallylester	-3%
N	Brassylsäurediallylester	-2%
5	Triallylisocyanurat	-3%
O	Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	-2%
	Triallylisocyanurat	-3%

10 Die mechanischen Eigenschaften der resultierenden vernetzten Zusammensetzungen lauteten:

Tabelle III

Zusammensetzung	T	J	K	L	M	N	O
Reissfestigkeit (kg/cm ²)	28,42	39,48	27,72	39,41	35,14	35,5	23,7
Dehnung (% bei 25,4 cm/min Strecken)	150	118	380	368	409	102	158
Heissmodul (%; 275° C, 3,5 kg/cm ²)	28	17,7	79	59	97	15	13

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit von vernetzten Polymerzusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung bei der Verwendung als Isolierbeschichtung von Drähten.

Eine Probe aus Äthylen-Chlortrifluoräthylen-Copolymer und 5% Trimellitsäurediallylester und eine weitere Probe aus Äthylen-Chlortrifluoräthylen-Copolymer, 4% Trimellitsäurediallylester und 1% Brassylsäurediallylester wurden mit Hilfe eines Mischverfahrens ähnlich dem in Beispiel 1 hergestellt. 1% Magnesiumoxyd und 0,3% Titandioxyd als Pigment wurden in jede Probe eingearbeitet. Die resultierenden pulverförmigen Proben wurden dann durch einen Extruder mit einer Kopftemperatur von 260° C zu Strängen extrudiert. Diese wurden dann geschnitzelt und die Schnitzel auf die Oberfläche eines 20iger (20 gauge) zinnbeschichteten Kupferdrahts extrudiert. Die Extrudierbedingungen für die Drahtisolierung sind folgende:

25 Temperatur (° C)				
Zylinderzone			Kopf	Stempel
1	2	3		
232	250	265	270	270

30

Die zwei isolierten Drähte wurden dann der Bestrahlung mit auf 1,0 MeV beschleunigten Elektronen hoher Energie unterworfen, wobei die Bestrahlungsdosis 10×10^4 J/kg und 20×10^4 J/kg betrug. Die so erhaltenen isolierten Drähte mit der durch Strahlung vernetzten Beschichtung wurden dann gealtert und anschliessend auf ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle IV

Test

	Äthylen-Chlortrifluoräthylen mit 5 Gew.-% Trimellitsäurediallylester		Äthylen-Chlortrifluoräthylen mit 4% Trimellitsäurediallylester und 1% Brassylsäurediallylester	
	10 · 10 ⁴ J/kg	20 · 10 ⁴ J/kg	10 · 10 ⁴ J/kg	20 · 10 ⁴ J/kg
	Dosis	Dosis	Dosis	Dosis
Reissfestigkeit (kg/cm ²)				
Raumtemperatur bei 5,08 cm/min Strecken)	330,0	354,6	596,3	547,8
Dehnung (%; Raumtemperatur, 5,08 cm/min Strecken)	25	12	125	100
Grenze (kg/cm ² , Raumtemperatur, 5,08 cm/min Strecken)	330,0	351,12	354,6	347,62
Bandabrieb	16,8	17,4	23,7	25,5
Reissfestigkeit (kg/cm ² , 250° C, 25,4 cm/min Strecken)	135	70	242	84
Grenze (kg/cm ² , 250° C, 25,4 cm/min Strecken)	4,9	5,64	10,3	6,23
Heissmodul (%; 3,5 kg/cm ² , 250° C)	80	—	62	—

Beispiel 5

Proben, bestehend aus Äthylen-Tetrafluoräthylen-Copolymer und unterschiedlichen Mengen von Gemischen aus Diallylester von Phenylindandicarbonsäure und dem Triallylester von Trimesinsäure, wurden durch ein Mischverfahren ähnlich dem in Beispiel 1 hergestellt. Die erhaltenen Proben hatten die folgenden Zusammensetzungen auf der Basis von Gewichtsteilen:

Probe	A	B	C
Äthylen-tetrafluoräthylen-Copolymer	100	100	100
Diallylester von Phenylindandicarbonsäure	3	3	5
Triallylester von Trimesinsäure	2	2	3
Magnesiumoxyd	1	1	1
Titandioxyd (Pigment)	0,3	0,3	0,3

Diese Proben wurden dann mit Hilfe eines Extruders, der eine Kopftemperatur von 278° C besass, in Stränge extrudiert. Diese wurden geschnitzelt, und die Schnitzel wurden auf die Oberfläche von zinnbeschichteten Kupferdrähten extrudiert. Die Extrudierbedingungen für die Drahtisolierungen waren folgende:

Temperaturen (° C)

Probe	Zylinderzonen			Kopf	Stempel
	1	2	3		
A	305	305	305	330	360
B	305	305	305	330	360
C	260	270	282	310	343

Die Probe A wurde auf einen 18er (18 gauge) Draht mit einem Aussendurchmesser von 2,15 mm und einer Wandstärke von 0,04 mm extrudiert. Die Probe B wurde ebenfalls auf einen 18er (18 gauge) Draht mit einem Aussendurchmesser von 2,15 mm und einer Wandstärke von 0,05 mm extrudiert, und die Probe C wurde auf einer 20er (20 gauge) Draht mit einem Aussendurchmesser von 1,27 mm und einer Wandstärke von 0,015 mm extrudiert.

Jeder der isolierten Drähte wurde dann der Bestrahlung mit Elektronen hoher Energie aus einem 1,0 MeV Elektronenstrahl-Beschleuniger unterworfen. Die so erhaltenen Drähte mit strahlungsnetzter Beschichtung wurden dann gealtert und anschliessend auf ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften geprüft. Das Ergebnis dieser Prüfung ist in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle V

Test	Probe A 12 · 10 ⁴ J/kg Dosis		Probe B 10 · 10 ⁴ J/kg Dosis		Probe C 20 · 10 ⁴ J/kg Dosis	
Reissfestigkeit (kg/cm ² , Raumtemp., 25,4 cm/min Strecken)	461,37	484,54	394,10	547,19	735,49	
Dehnung (%), Raumtemp., 25,4 cm/min Strecken)	150	108	143	108	106	
Grenze (kg/cm ² , Raumtemperatur, 25,4 cm/min Strecken)	347,83	350,77	329,21	361,13	496,30	
Reissfestigkeit (kg/cm ² , 250° C, 25,4 cm/min Strecken)	36,96	33,53	—	—	—	
Dehnung (%), 250° C, 25,4 cm/min Strecken)	164	97	—	—	—	
Grenze (kg/cm ² , 250° C, 25,4 cm/min Strecken)	13,65	14,28	—	—	—	
Heissmodul (%, 275° C, 3,5 kg/cm ²)	23	12	—	—	—	