



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176279**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ **C 08 L 23/08, 43/04**
// H 01 B 3/30

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	892840	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	07.07.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	07.07.89	(30) Prioritet	13.07.88, GB, 8816658
(41) Alm. tilgj.	15.01.90		
(44) Utlegningsdato	28.11.94		

(71) Patentsøker	BP Chemicals Ltd, Belgrave Hs, 76 Buckingham Palace Rd, London SW1W 0SU, England, GB
(72) Oppfinner	David John Bullen, Hackettstown, NJ, US
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Tverrbindbar silylpolymerblanding**

(56) Anførte publikasjoner **GB A 2188640**

(57) Sammendrag

Innbefatningen av en ester av dipentaerytritol og en eller flere C₄-C₈ karboksylsyrer i en sammensetning omfattende en silylpolymer og en organometallisk silanol-kondensasjonskatalysator minsker sammensetningens tilbøyelighet til å gjennomgå for tidlig tverrbinding under fremstillingen av gjenstander derfra.

Det er også beskrevet sammensetninger som er tverrbindbare ved innvirkning av vann omfattende en silylpolymer, esteren av en organometallisk silanol-kondensasjonskatalysator samt fremgangsmåter for fremstilling av sammensetningene.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en formbar blanding som kan tverrbindes ved innvirkning av vann. Mer spesielt angår oppfinnelsen tverrbindbare blandinger omfattende organiske polymerer inneholdende hydrolyserbare silangrupper, hvilke polymerer kan termoformes til formede gjenstander, f.eks. kabelisolasjon eller rør, og deretter tverrbindes ved å bringe gjenstandene i kontakt med vann eller damp i nærvær av en såkalt "silanolkondensasjonskatalysator".

Det er kjent at organiske polymerer inneholdende hydrolyserbare silangrupper kan tverrbindes ved innvirkning av vann, fortrinnsvis i nærvær av en silanolkondensasjonskatalysator. Det er kjent en rekke metoder for fremstilling av slike tverrbindbare organiske polymerer. En metode omfatter kopolymerisasjon av umettede organiske monomerer, f.eks. etylenisk umettede eller vinylmonomerer, med umettede silanforbindelser inneholdende hydrolyserbare grupper. Eksempler på denne metoden er beskrevet i GB-A-2028831 og GB-A-2039513 som beskriver fremstilling av tverrbindbare kopolymerer av etylen og en etylenisk umettet silanforbindelse ved kopolymerisasjon av monomerene ved relativt høye temperaturer og trykk i nærvær av en friradikalpolymerisasjonsinitiator.

Et annet eksempel på denne kopolymerisasjonsmetoden er beskrevet i GB-A-1415194 som beskriver fremstilling av tverrbindbar kopolymer ved å bringe etylen og en terminalt umettet silanforbindelse, eventuelt med en annen olefinisk umettet komonomer, i kontakt med visse definerte Zieglerkatalysatorer under polymerisasjonsbetingelser som fortrinnsvis benytter relativt lave temperaturer og trykk.

Det er også kjent at polymerer som er tverrbindbare ved innvirkning av vann og en silanolkondensasjonskatalysator kan fremstilles ved podning av en umettet silanforbindelse på et fordannet polymermateriale. Podningsprosesser av denne typen kan utføres ved oppvarming sammen av en basispolymer, f.eks.

polyetylen, en umettet silanforbindelse som inneholder en eller flere hydrolyserbare grupper, en podningsinitiator og eventuelt en silanolkondensasjonskatalysator, under slike betingelser at den umettede silanforbindelsen podes på basispolymeren. Eksempler på denne metoden er beskrevet i GB-A-1357549, GB-A-1234034 og GB-A-1286460. Eksempler på kommersielle prosesser som benytter en podningsreaksjon av denne typen, er SIOPLAS- og MONOSIL-prosessene. (SIOPLAS og MONOSIL er registrerte varemerker.) I SIOPLAS-prosessen blir basispolymeren oppvarmet med den umettede silanen i nærvær av en podningsinitiator, og produktet ekstruderes og pelletiseres til dannelsen av en pelletisert silanpodet termoplastisk polymer. Den pelletiserte polymeren kan deretter tilføres sammen med en silanolkondensasjonskatalysator til en termoforingsprosess for fremstilling av formede produkter. Disse formede produktene blir deretter tverrbundet ved eksponering for vann eller damp. I MONOSIL-prosessen blir basispolymeren, den umettede silanen, podningsinitiatoren og silanolkondensasjonskatalystoren tilført samtidig til en spesiell ekstruder hvori podning foregår "in situ" og tverrbindbare produkter, f.eks. kabel eller rør, ekstruderes direkte. Disse produktene kan tverrbindes ved eksponering for damp eller vann under innvirkning av silanolkondensasjonskatalysatoren.

25

Andre kjente metoder for dannelsen av polymere materialer som har hydrolyserbare silanogrupper, er "transforestrings"-metodene hvori en kopolymer som har utvekselbare funksjoner slik som alkoksigrupper (som f.eks. i etylen/etylakrylatkopolymer) eller karboksylatgrupper (som f.eks. i etylen/vinylacetat-kopolymer) behandles med en egnet silanforbindelse i nærvær av en spesiell esterutvekslingskatalysator.

35

F.eks. beskriver EP-patentsøknad 4752 en fremgangsmåte for fremstilling av vannherdbare, silanmodifiserte alkylen-alkylakrylat-kopolymerer som innbefatter omsetning av en alkylen-

alkylakrylat-kopolymer, f.eks. etylen-etylakrylat, med en silan i nærvær av en organotitanatkatalysator, f.eks. titan-tetraaisopropylat. Eksempler på egnede silanforbindelser som kan anvendes i denne fremgangsmåten, er acetoksypropyl-
5 trimetoksysilan, acetoksypropyltrietoksysilan, metakryloksypropyltrimetoksysilan, akryloksypropyltrimetoksysilan, metakryloksypropyltrietoksysilan og akryloksypropyltrietoksysilan. I et annet eksempel på transforestringsmetoden kan etylen/vinylacetat-kopolymer omsettes med en egnet silan-
10 forbindelse som inneholder hydrolyserbare grupper og har forestrede karboksylsyregrupper som utveksles med acetatgruppene på kopolymeren. En egnet silanforbindelse er 4-[tri-(m)etoksysilyl]butansyre (m)etylester.

15 Polysiloksanmodifiserte kopolymerer fremstilt ved omsetning av en blanding inneholdende en alkylen-alkylakrylat-kopolymer og en polysiloksan i nærvær av en organotitanatkatalysator er også kjent. F.eks. beskriver EP-patent 49155 fremstillingen av slike polysiloksanmodifiserte kopolymerer og EP-patent-
20 søknad 120.115 beskriver blandinger omfattende en polysiloksan og et organotitanat og anvendelsen derav i fremstillingen av slike polysiloksanmodifiserte alkylen-alkylakrylat-kopolymerer.

25 Selv om de polysiloksanmodifiserte alkylen-alkylakrylat-kopolymerene er vannherdbare, så har de en molekylstruktur som er meget forskjellig i forhold til de polymerer som fremstilles ved bruk av monomere silaner. Ifølge EP-patent 491155 er fordelen med bruk av en polysiloksan at de poly-
30 siloksanmodifiserte alkylen-alkylakrylat-kopolymerene som fremstilles, er frie for uønskede, flyktige stoffer.

Foreliggende oppfinnelse angår tverrbindbare etylen-polymerer som har pendante, hydrolyserbare silangrupper som
35 ikke er avledet fra en polysiloksan. Disse polymerene, som i det følgende refereres til som "silylpolymerer", kan som beskrevet ovenfor fremstilles ved kopolymerisasjon av

umettede organiske monomerer med umettede silanforbindelser inneholdende hydrolyserbare grupper, ved podning av en umettet silanforbindelse på et fordannet polymermateriale eller ved transforestringsmetoder under anvendelse av en monomer silan, f.eks. som beskrevet i EP-patent 4752. Silyl-
5 polymerene kan bearbeides til dannelselse av en rekke forskjellige nyttige gjenstander ved hjelp av konvensjonelle teknikker, f.eks. ekstrudering, sprøytestøping, formlåsing og filmlåseprosesser. Tverrbindingstrinnet utføres generelt etter bearbeidelse av gjenstanden fordi den tverrbundede
10 polymer kan generelt ikke termoformes på tilfredsstillende måte.

Et problem som oppstår med silylpolymerer, er at under termoformingsoperasjoner kan polymeren gjennomgå for tidlig tverrbinding, hvilket kan lede til vanskeligheter i fremsillingen av gjenstander fra polymeren eller til produksjon av gjenstander som har utilfredsstillende fysikalske og mekaniske
15 egenskaper. Problemet er spesielt alvorlig i fremstillingen av ekstrudert tråd- og kabelisolasjon hvorved det er viktig å tilveiebringe et ekstrudert lag av isolasjon som er vesentlig fritt for overflateruhet. Tråd- eller kabelisolasjon som har en relativt ujevn overflate, kan utsettes for mekanisk skade (.eks. riving og spjæring), hvilket leder til isolasjons-
20 svikt. Ujevnheten kan også lede til elektrisk belastning og isolasjonsbrudd i anvendelser med høyere spenning.

En fremgangsmåte for å redusere for tidlig tverrbinding foreslått i GB-A-1357549 er å støpe eller ekstrudere gjenstander fra silylpolymerer i fravær av silanolkondensasjonskatalysatoren og deretter bringe den fremstilte gjenstand i kontakt med en vandig dispersjon eller oppløsning av et tinnkarboksylat for å bevirke tverrbinding. I mange anvendelser er det imidlertid foretrukket å inkludere silanolkondensasjonskatalysatoren som en komponent i polymerblandingens siden dette generelt leder til høyere tverr-
35

bindingshastigheter og mer fullstendig tverrbinding spesielt i gjenstander som har tykt tverrsnitt.

Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en formbar silylpolymerblanding som kan tverrbindes og som utviser en redusert tilbøyelighet til å gjennomgå for tidlig tverrbind under fremstillingen av gjenstander derfra.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en formbar blanding som kan tverrbindes ved innvirkning av vann, innbefattende:

(A) en etylenpolymer inneholdende hydrolyserbare silan-grupper, og

(B) 0,01-5 vekt-% av en organometallisk silanolkondensasjonskatalysator,

og denne blandingen er kjennetegnet ved at den dessuten inneholder

(C) en ester av dipentaerytritol og en eller flere C₄-C₈ karboksylsyrer,

idet molforholdet for mengden av ester (C) til silanolkondensasjonskatalysator (B) er fra 10:1 til 1:3.

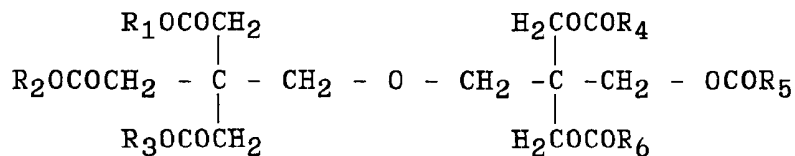
Silylpolymeren som benyttes i foreliggende blanding, er altså en etylenpolymer innholdende pendante, hydrolyserbare silangrupper som ikke er avledet fra en polysiloksan som er tverrbindbar ved innvirkning av vann i nærvær av en silanolkondensasjonskatalysator. Slike etylenpolymerer kan omfatte opptil 30 vekt-% monomerenheter andre enn silanenheter. Fortrinnsvis omfatter imidlertid etylenpolymeren mindre enn 10 vekt-% av slike andre monomerer. Mest foretrukket er silylpolymeren en kopolymer av kun etylenenheter og silanenheter. Eksempler på egnede silylpolymerer og henvisninger til deres fremstillingsmetoder er angitt ovenfor. Foretrukne silylpolymerer er de som fremstilles ved kopolymerisasjon av etylen og en umettet silanforbindelse som har en eller flere hydrolyserbare grupper fortrinnsvis i nærvær av en friradikal-initiator og eventuelt sammen med en eller flere andre

monomerer som er kopolymeriserbare dermed, eller de fremstilt ved podningskopolymerisasjon av en umettet silan på en basispolymer i nærvær av en podningsinitiator. Spesielt foretrukne silylpolymerer er de som fremstilles ved kopolymerisasjon av etylen og en umettet silanforbindelse som har en eller flere hydrolyserbare grupper, eventuelt sammen med en eller flere andre umettede forbindelser, ved en temperatur på 150-400°C og et trykk på 1000-4000 bar (100-400 mPa) i nærvær av en friradikal-polymerisasjonsinitiator.

Den umettede silanforbindelsen som benyttes i slike prosesser, er fortrinnsvis en forbindelse som har den generelle formel $XSiX^1_nY_{3-n}$ hvor X representerer en etylenisk umettet hydrokarbyl- eller hydrokarbyloksygruppe; X^1 representerer en alifatisk mettet hydrokarbylgruppe; Y representerer en hydrolyserbar organisk gruppe; og n representerer 0, 1 eller 2. X kan f.eks. være vinyl, allyl, isopropenyl, butenyl, cykloheksenyl eller gamma-metakryloksypropyl. Y kan f.eks. være metoksy, etoksy, formyloksy, acetoksy, propionyloksy, alkylamino eller arylamino. X^1 kan f.eks. være metyl, etyl, propyl, heksyl, oktyl, decyl eller fenyl. X er fortrinnsvis en vinylgruppe, Y er fortrinnsvis metoksy, etoksy eller acetoksy. Foretrukne umettede silanforbindelser er vinyltrimetoksysilan, vinyltrietoksysilan og vinyltriacetoksysilan.

Silylpolymeren inneholder hensiktsmessig 0,1-10 vekt-%, fortrinnsvis 0,5-5 vekt-%, mer foretrukket 0,7-2 vekt-% kopolymeriserte eller podede enheter av den umettede silanforbindelsen (basert på silylpolymer).

Estere som er egnet for bruk i blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse, innbefatter de som kan representeres ved den generelle formel:



5 hvor R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 og R_6 individuelt er C_4 - C_8 lineære eller forgrenede alkylgrupper.

10 Fortrinnsvis er gruppene R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 og R_6 valgt fra C_4 -, C_6 og C_8 alkylgrupper, og esteren omfatter fortrinnsvis en blanding av slike alkylgrupper. En ester av dipentaerytritol og en blanding av C_4 , C_6 og C_8 karboksylsyrer er kommersielt tilgjengelig fra BP Chemicals Limited under varebetegnelsen Bisoflex OBC (BISOFLEX er et varemerke).

15 Esteren har fortrinnsvis et kokepunkt ved 500 Pa på minst $200^{\circ}C$, mer foretrukket minst $220^{\circ}C$. Den er fortrinnsvis en væske ved eller under $20^{\circ}C$. Esterens viskositet er fortrinnsvis mindre enn 300 mPa.s ved $20^{\circ}C$ og mindre enn 15 mPa.s ved $100^{\circ}C$.

20 Molarforholdet for mengdene av silanolkondensasjonskatalysator til ester er som nevnt i området fra 1:10 til 3:1, fortrinnsvis i området fra 1:6 til 2:1, mer foretrukket fra 1:6 til 1:3.

Speielle kombinasjoner av esteren med andre komponenter som danner nyttige "forløpere" til foreliggende blanding, kan f.eks. omfatte:

- 30 1. En blanding av esteren med en silanolkondensasjonskatalysator.
- 35 2. En blanding av esteren med en hydrolyserbar umettet silanforbindelse, en peroksyd-podningsinitiator og en silanolkondensasjonskatalysator.

3. En konsentratblanding omfattende esteren og polyetylen av lav densitet.

5 4. En konsentratblanding omfattende esteren, silanol-kondensasjonskatalysatoren og en polyetylen av lav densitet.

10 Konsentratblandingene kan eventuelt inneholde andre bestanddeler, f.eks. antioksydasjonsmiddel eller prosesstabilisatorer o.l.

Forløperen (1) kan benyttes f.eks. for direkte innføring av esteren og silanolkondensasjonskatalysatoren i en etylen/-umettet silan-kopolymer eller i en podningspolymer av polyetylen med en umettet silan under smeltebearbeidelse. 15 Forløperen (2) kan f.eks. benyttes for den direkte fremstilling av tverrbindbare gjenstander basert på podningspolymer av polyetylen med umettet silan under anvendelse f.eks. av ekstruderingsapparat av den typen som er beskrevet i GB-A-20 1526398 (BICC Limited and Etablissements Mallefer SA).

Forløper (3) kan f.eks. blandes med en konsentratblanding av en silanolkondensasjonskatalysator og en silylpolymer før eller under smeltebearbeidelse for dannelsen av en gjenstand. 25 Likeledes kan forløper (4) blandes med en silylpolymer før eller under smeltebearbeidelse for dannelsen av en gjenstand.

Hvilke som helst av de organometalliske silanolkondensasjonskatalysatorene som er kjent i teknikken for 30 tverrbinding av silylpolymerer kan hensiktsmessig benyttes i foreliggende oppfinnelse. De kan anvendes i de mengder som konvensjonelt benyttes. Eksempler på egnede klasser av organometalliske silanolkondensasjonskatalysatorer er f.eks. komplekser eller karboksylater av bly, kobolt, jern, nikkel, 35 sink og tinn. Spesifikke eksempler på silanolkondensasjonskatalysatoren er dibutyltinndilaurat, dibutyltinndiacetat, dibutyltinndioktoat, stannoacetat, stannokaprylat, bly-

naftenat, sinkkaprylat, koboltnaftenat; karboksylater av tinn er foretrukket. Særlig foretrukne silanolkondensasjonskatalysatorer er dialkyltinnkarboksylater, f.eks. dibutyltinndilaurat, dibutyltinndipalmitat, dibutyltinndistearat, dioktyltinndilaurat og dibutyltinmaleat.

Mengden av silanolkondensasjonskatalysator som benyttes i foreliggende tverrbindbare blanding, er hensiktsmessig i området 0,0001-0,5 mol, fortrinnsvis i området 0,0005-0,05 mol pr. mol hydrolyserbare silylenheter i silylpolymeren.

Mengden av silanolkondensasjonskatalysatoren er i området 0,01-5 vekt-%, mest foretrukket 0,03-0,2 vekt-%, i forhold til mengden av silylpolymer i blandingen.

Foreliggende blanding som omfatter silylpolymeren, esteren av dipentaerytritol og blanding av C₄-C₈ karboksylsyrer og silanolkondensasjonskatalysatoren og/eller hvilke som helst andre bestanddeler i blandingen, kan fremstilles ved hjelp av en rekke forskjellige teknikker inkludert f.eks. direkte blanding eller sammenblanding av bestanddelene, anvendelse av konsentratblandingsteknikker eller ved dannelselse av silylpolymeren ved podningsteknikker "in situ" i nærvær av esteren eller ved direkte injeksjon av en blanding omfattende esteren og silanolkondensasjonskatalysatoren i silylpolymer-smelten.

Ved fremstilling av foreliggende blanding foretas sammenblanding av de ovenfor angitte komponenter (A), (B) og (C), og den således oppnådde blanding underkastes betingelser slik at komponentene i (A) reagerer til dannelselse av en silylpolymer. Komponentene som når de reageres med hverandre, danner en silylpolymer, er en etylenpolymer, en umettet silanforbindelse som har en eller flere hydrolyserbare grupper, og en podningsinitiator som når de regeres med hverandre, danner en podningskopolymer. Alternativt kan komponentene være de som danner en silylpolymer ved trans-

forestring. Blandingen kan fremstilles f.eks. ved å bringe silylpolymeren i granulær form (f.eks. pulver eller pellets) i kontakt med esteren og den organomtalliske silanolkondensasjonskatalysatoren under betingelser slik at esteren og silanolkondensasjonskatalysatoren absorberes av polymergranulene. Om ønsket, kan kan andre additiver, f.eks. antioksydasjonsmiddel, absorberes i polymeren under anvendelsen av samme type "oppsugings"-teknikk. Således kan den granulære polymeren om ønsket tumles med en blanding av ester, silanolkondensasjonskatalysator og antioksydasjonsmiddel inntil absorpsjon av bestanddelene er vesentlig fullstendig. Absorpsjonshastigheten kan økes ved bruk av forhøyede temperaturer og/eller intensiv blanding dersom dette er ønskelig. Eventuelt kan et absorberende fyllstoff slik som f.eks. kritt, silisiumdioksyd eller talk, benyttes for å hjelpe absorpsjon av katalysatoren og esteren inn i blandingen.

I en annen fremgangsmåte for fremstilling av foreliggende blanding kan esteren og silanolkondensasjonskatalysatoren og eventuelt hvilke som helst andre bestanddeler som det er ønskelig å inkorporere i blandingen, inkluderes i en konsentratblanding før sammenblanding av konsentratblanding med silylpolymeren eller med komponentene som reagerer med hverandre til dannelse av silylpolymeren "in situ".

I det tilfellet silylpolymeren fremstilles ved podning av den umettede silan på en basispolymer, nemlig polyetylen av lav densitet, lineær polyetylen av lav densitet, etylen/etylakrylat-kopolymer eller etylen/vinylacetat-kopolymer, kan esteren f.eks. inkorporeres i basispolymeren før eller under utførelsen av podningsreaksjonen.

En tverrbindbar blanding ifølge foreliggende oppfinnelse omfattende silylpolymeren, esteren, silanolkondensasjonskatalysatoren og eventuelt andre bestanddeler, kan f.eks. fremstilles direkte i form av tverrbindbare, ferdige gjen-

stander ved ekstrudering av en basispolymer, f.eks. polyetylen, sammen med esteren, en umettet silanforbindelse av den type som er beskrevet ovenfor, en friradikal-katalysator, dvs. initiator for podning (f.eks. et organisk peroksyd) og en silanolkondensasjonskatalysator. Denne fremgangsmåten kan anvendes f.eks. i den velkjente MONOSIL (RTM)-prosessen for fremstilling av isolert tråd og kabel.

Foreliggende blanding kan inneholde additiver som konvensjonelt benyttes i teknikken. Eksempler på slike additiver er antioksydasjonsmidler, fyllstoffer, metalldeaktivatorer (f.eks. salisylaldehydoksimid eller et hydrazin), smøremidler, vanntreinhibitorer, skummemidler, flammeretarderende midler og pigmenter. Additiver av denne typen blir konvensjonelt inkorporert i blandingen enten direkte eller ved hjelp av en konsentratblandingsteknikk. Blandingene kan også blandes med andre kompatible polymere materialer, f.eks. polyetylen, polypropylen, etylen/etylakrylat-kopolymer og etylen/1-olefin-kopolymer (f.eks. LLDPE).

Foreliggende blanding kan benyttes for fremstilling av tverrbundede produkter ved bruk av den teknologi som er kjent for fremstilling av gjenstander fra konvensjonelle silylpolymerer. F.eks. kan blandingen benyttes i forblåsings-, sprøyttestøpings-, filmblåsings-, kalandrerings-, ekstruderings-, rotasjonsstøpings- og ekstrusjonsbeleggingsteknikker. Blandingene er særlig foretrukket for tråd- og kabel-beleggingsanvendelser. Tråd- og kabelisolasjon fremstilt ved ekstrusjonsbelegging ved bruk av foreliggende blanding utviser forbedret overflatefinish.

Gjenstander fremstilt fra foreliggende blanding kan lett tverrbindes ved eksponering overfor vann i form av væske, damp eller fuktig luft.

Oppfinnelsen illustreres ved følgende eksempler og sammenligningsforsøk.

Eksempler 1-5 og sammenligningsforsøk A og B

Dibutyltinndilaurat og en ester av dipentaerytritol og en
5 blanding av C₄-C₈-karboksylsyrer ble sammenblandet i for-
skjellige mengder for tilveiebringelse av en serie blandin-
ger med forskjellige molarforhold. Esteren var et kommer-
sielt produkt solgt av BP Chemicals Limited under vare-
betegnelsen Bisoflex OBC. (BISOFLEX er et varemerke.)
10 Bisoflex OBC har et kokepunkt som er over 250°C ved 500 Pa,
og dens viskositet er 170 mPa.s ved 100°C og 9,5 mPa.s ved
20°C. Fuktighetsinnholdet i hver blanding ble bestemt ved
bruk av en Mitsubishi CA-02 fuktighetsmåler. Blandingene ble
deretter forseglet i lufttette ampuller for å hindre ytter-
15 ligere absorpsjon av atmosfærisk vann.

Blandingene ble tilsatt til 100 g prøver av en silanolkopoly-
mer i tilstrekkelig mengde slik at hver av de tverrbindbare
silylpolymer- blandingene inneholdt 0,1 vektdel av silanol-
20 kondensasjonskatalysatoren pr. 100 vektdeler av silan-
kopolymeren. Silankopolymeren var en kopolymer av etylen og
vinyltrimetoksysilan inneholdende 1,5 vekt-% kopolymeriserte
enheter av vinyltrimetoksysilanen. Hver av de tverrbindbare
blandingene ble grundig blandet i en korket kolbe ved bruk av
25 en mikroid-kolberysteanordning og ble deretter ekstrudert ved
bruk av en 18:1, 25,4 mm Brabender-ekstruder utstyrt med en
standard "polyetylen"-skrue med et kompresjonsforhold på 3:1
og 1,016 mm stangdyse. Sylinderemperaturene til ekstruderen
ble innstilt til 140°C, 160°C og 180°C fra trakt til dyse.
30 Selve dysen ble holdt ved 220°C. Skruehastigheten var 30
omdr./min., hvilket ga en oppholdstid på ca. 3,5 min.
Ekstrudatet ble hurtig avkjølt ved at det ble blåst med
kaldluft. En avtrekkingsenhet ble benyttet for å opprett-
holde et stangformet ekstrudat med vesentlig konstant
35 diameter. Mellom tverrbindbar silylpolymerblanding ble
ekstruderen spylt med en additivfri polyetylen av lav
densitet inntil ingen geler ble observert i ekstrudatet.

Polyetylenen av lav densitet hadde en smeltestrømningsindeks på 0,9 dg/min. og en densitet på 926 kg/m³.

Ekstruderingsbetingelsene ble valgt for å aksentuere effekten av forherding slik at esterens nyttevirkning raskere kunne oppnås. 48 timer etter ekstrudering av de tverrbindbare silylpolymerblandingene ble prøver analysert med henblikk på gelinnhold. Gelinnholdet ble bestemt ved bruk av en testmetode basert på ASTM D 2765 ved bruk av xylenblandede isomerer med et kokepunkt på 140°C. Dette ga et mål for omfanget av tverrbinding som hadde foregått både under ekstruderingen og de følgende 48 timer; som sådan kan det tas som en indikasjon på blandingens tilbøyelighet til å gjennomgå herding under omgivelsesbetingelser, dvs. atmosfærisk trykk, ca. 20°C og en relativ fuktighet fra 60 til 75%. På grunnlag av en vurdering gjennom berøring av overflaten til ekstrudatet av hver tverrbindbar blanding, ble en representativ prøve som hadde en gjennomsnittlig ruhet eller ujevnhet valgt, og underkastet en måling av overflateujevnheten ved bruk av Talysurf 4-måleanordning solgt av Rank Taylor Hobson (Talysurf eret varemerke). Konstruksjonen av nevnte Talysurf 4-anordning er basert på velprøvede og -beviste prinsipper og er i overensstemmelse med britisk standard 1134:1961. Talysurf-instrumentet gjør bruk av spiss nål for å avtegne profilen til overflateuregelmessigheter. En flat sko- eller meieanordning tilveiebringer et nullpunkt. Pick-up anordningen som bærer nålen og sko- eller meieanordningen ble ført på tvers over overflaten av ekstrudatet i en horisontal distanse på 90 mm. Ved bruk av en transducer ble opp- og nedbevegelesene til nålen i forhold til sko- eller meieanordningen omgjort til tilsvarende endringer i elektrisk spenning som ble forsterket og benyttet for å regulere en kurveskriver som ga en grafisk representasjon av profilen til ekstrudatets overflate. En datamaskin ble benyttet for å beregne overflateujevnhetsverdien som er lengden av den grafiske representasjon av profilen, i µm, dividert med den horison-

tale lengden, i mm, på overflaten krysset av nålen, dvs. 90 mm.

Overflateujevnhetsverdien og gelinnholdet for hver av de ekstruderte, tverrbindbare silylpolymerblandningene er gitt i tabell 1. For sammenligning er resultatene også gitt for silankopolymeren alene (sammenligningsforsøk A) og for silankopolymeren med 0,1 vekt-% dibutyltinn-dilaurat, men uten esteren (sammenligningsforsøk B).

Sammenligningsforsøk A og B viser klart effekten av silanol-kondensasjonskatalysatoren på ekstrudatets overflateujevnhet. Eksemplene 1-5 viser at denne overflateujevnhet kan reduseres i betydelig grad ved innbefatning av en ester av dipentaerytritol og en blanding av C₄-C₈ karboksylsyrer. Det beste resultatet ble oppnådd med et forhold for dibutyltinn-dilaurat til ester på 1:4.

Tabell 1

Eksempel eller sammenligningsforsøk	Molarforhold for dibutyltinn-dilaurat til aromatisk ester	Fuktighetsinnhold i blanding av dibutyltinn-dilaurat og aromatisk ester (ppm)	Gelinnhold etter 48 timer (%)	Overflateujevnhet
A	-	-	0,2	9,26
B	-	1000	44,2	45,14
1	1:1	800	29,1	28,64
2	1:2	700	26,1	28,87
3	1:3	600	27,0	26,29
4	1:4	600	26,2	12,22
5	1:5	600	24,0	17,79

P a t e n t k r a v

1.

Formbar blanding som kan tverrbindes ved innvirkning av
 5 vann, innbefattende:

(A) en etylenpolymer inneholdene hydrolyserbare silan-
 grupper, og

(B) 0,01-5 vekt-% av en organometallisk silanolkondensa-
 10 sjonskatalysator,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den dessuten inne-
 holder:

(C) en ester av dipentaerytritol og en eller flere C₄-C₈
 15 karboksylsyrer,

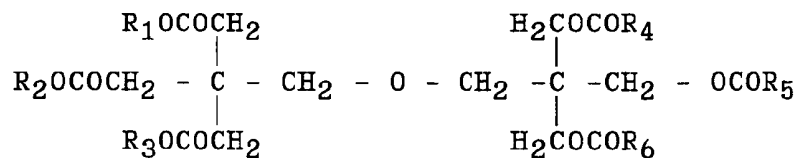
idet molforholdet for mengden av ester (C) til silanolkonden-
 sasjonskatalysator (B) er fra 10:1 til 1:3.

20

2.

Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
 v e d at esteren kan representeres ved den generelle
 formel:

25



30

hvor gruppene R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ og R₆ omfatter en blanding
 av C₄, C₆ og C₈ alkylgrupper.

35