



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 220 610 A1

4(51) C 08 J 3/20
C 08 L 23/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 255 987 4

(22) 26. 10. 83

(44) 03.04.85

(71) VEB Kombinat Textima, 9010 Karl-Marx-Stadt, Alchemnitzer Straße 46, DD

(72) Andersch, Dieter, Dipl.-Ing.; Fähnrich, Hansgeorg, Dipl.-Ing.; Hentzschel, Siegfried, Dipl.-Ing.; Schaar, Erich, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren und/oder verschäumbaren Polyolefinpolymerisaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vernetz- und/oder verschäumbaren Polyolefinpolymerisation, die in einer weiteren Stufe zu Polymerisaterzeugnissen verarbeitet werden. Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine homogene Verteilung des Peroxides und/oder Treibmittels im Polyolefinpolymerisat zur Herstellung hochwertiger Erzeugnisse zu erreichen. Daraus ergibt sich die Aufgabe für ein Herstellungsverfahren bei dem das Peroxid und/oder Treibmittel in entsprechender Konzentration im Hochpolymeren gleichmäßig verteilt wird und Anvernetzungen und/oder Anschäumungen bei der Aufbereitung ausgeschlossen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, das granulatförmige Polyolefinpolymerisat in einem Extruder bei Temperaturen von 20 °C–80 °C fein zu zermahlen und auf 100 °C vorzutemperieren, der Masse ein Peroxid und/oder Treibmittel zuzudosieren und gleichzeitig die Masse zu entgasen, die Masse in der Feststoffphase bei 70 °C bis 110 °C zu mischen und zu verteilen und bei 110 °C bis 120 °C in der Schmelze weiter zu homogenisieren und abschließend bei einer Massetemperatur kleiner als 130 °C auszutragen und zu granulieren.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren und/oder verschäumbaren Polyolefinpolymerisaten durch Mischen oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren in einem Aufbereitungsextruder, **gekennzeichnet dadurch**, daß das granulatförmige Polyolefinpolymerisat im ersten Teil des Extruders bei Zylindertemperaturen von 20°C–80°C fein zermahlen und auf eine Massetemperatur bis zu 100°C vortemperiert wird, dann in der Entspannungszone des Extruders dem zermahlenden Polyolefinpolymerisat ein Peroxid und/oder Treibmittel zudosiert wird und zugleich gasförmige niedermolekulare Bestandteile bei Temperaturen von 80°C–110°C aus dem Mahlgut entfernt werden und das feinteilige Polymerisat mit Peroxid und/oder Treibmittel in der pulvrigen Feststoffphase bei einer Massetemperatur von 70°C bis 110°C gemischt und verteilt wird und die Masse bei Temperaturen von 110°C bis 120°C in der Schmelze weiter gemischt und homogen verteilt wird und bei einem Massedruck von 50 bis 100 kp/cm² und einer Massetemperatur kleiner 130°C ausgetragen und granuliert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polyolefinpolymerisat ein Polyäthylen mit einer Dichte von 0,916–0,930 g/cm³ und einem Schmelzindexbereich von 0,3–20 g/10 min oder ein Ethylen-Vinylacetat Copolymerisat mit einem Vinylacetatbereich von 12–40 Gew.-% bei einem Schmelzindexbereich von 0,5–200 g/10 min eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren und/oder verschäumbaren Polyolefinpolymerisaten, wie Polyäthylen und Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren. Die hergestellten Formmassen liegen in Granulatform vor und werden in einer weiteren Verarbeitungsstufe zu vernetzenden und/oder verschäumenden Polymerisaterzeugnissen verarbeitet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Vernetzbare Olefinpolymerisate werden bekannterweise nach verschiedenen Verfahren hergestellt.

Ein bekanntes Verfahren ist die Untermischung des Peroxides unter das Granulat, wobei durch Diffusion das Peroxid in das Granulat dringt.

Aus der DE-AS 2220 147 ist ein Verfahren bekannt, nach dem ein flüssiges Peroxid zusammen mit dem Ethylenpolymerisat in die Einzugszone eines Extruders dosiert wird.

Die Komponenten werden im Extruder bei 100–150°C gemischt. Nach dem Extrudieren erfolgt eine weitere Erwärmung auf 150–250°C, so daß ein vernetztes Ethylenpolymerisat entsteht.

Weiterhin ist aus der DE-AS 2731 420 ein Zweistufenverfahren bekannt. In der ersten Verfahrensstufe wird das Polyethylen mit Stabilisator versetzt und in der Schmelze gemischt und gefiltert. In der zweiten Verfahrensstufe wird das flüssige Peroxid in die Einzugszone eines Extruders dosiert und bei 110–135°C mit dem Polymerisat gemischt.

Ein Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht darin, daß das Peroxid mit dem Polyolefinpolymerisat zusammen dosiert wird. Das flüssige Peroxid hüllt dabei das Polyolefin-Granulat ein. Ein Teil davon kristallisiert als Feststoff aus, bedingt durch die Kühlung der Einzugszone des Extruders, so daß das eingebrachte Peroxid zweiphasig vorliegt. Ablagerungs- und Entmischungserscheinungen sowie Förderinstabilität in der Einrichtung sind die Folge. Zusätzlich erfolgt eine mechanische und thermische Belastung des Peroxides bereits in der Einzugszone.

Ein weiterer Nachteil ist, daß das zudosierte Peroxid als Gleitmittel wirkt. Dadurch werden die in das Polymere eingeleiteten Scherkräfte nur geringfügig wirksam. Dieses hat zur Folge, daß in der Feststoffphase keine Oberflächenvergrößerung des Polymeren eintritt und ein relativ spätes Aufschmelzen und Mischen stattfindet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in dem Erreichen einer homogenen Verteilung des Peroxides und/oder Treibmittels im Polyolefinpolymerisat, ohne daß eine Anvernetzung und/oder Anschäumung des Polymeren vorliegt. Dies ist für die Herstellung hochwertiger Halb- und Fertigerzeugnisse, wie beispielsweise für Isolierungen von Hochspannungskabeln notwendig.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für ein vernetzbares und/oder verschäumbares Polyolefinpolymerisat zu schaffen, bei dem das Peroxid und/oder Treibmittel in der gewünschten Konzentration homogen im Hochpolymeren verteilt ist und Anvernetzungen und/oder Anschäumungen im Polymeren bei der Aufbereitung ausgeschlossen werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Polyolefinpolymerisat ein Polyäthylen der Dichte 0,916–0,930 g/cm³ im Schmelzindexbereich von 0,3–20 g/10 min (190°C; 2,16 kp/cm²) und ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 5–40% und einem Schmelzindexbereich von 0,5–200 g/10 min verwendet wird.

Das Polyolefinpolymerisat kann einen oder mehrere bekannte Zusatzstoffe, wie beispielsweise Antioxidantien, Aktivatoren, Füllstoffe und Gleitmittel enthalten, die dem Polyolefingranulat zugesetzt werden. Bei den Peroxiden handelt es sich um flüssige Peroxide, beziehungsweise pulverförmige Stoffe, ggf. mit inertem Füllstoff phlegmatisiert. Als Peroxide kommen vorzugsweise Dicumylperoxid und bis (tertiärbutylperoxyisopropyl)-benzol zur Anwendung und als Füllstoff Kreide. Die Konzentration des Peroxides im Fertigprodukt beträgt 1–3 Gew.-% Peroxid. Als Treibmittel kommt vorzugsweise Azodikarbonamid mit 0,3 bis 1,2 Gew.-% Anteilen und ein SiO₂ mit ca. 0,2 Gew.-% als Keimbildner zur Anwendung.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der vernetzbaren und/oder verschäumbaren Polyolefinpolymeren wird das Polyolefingranulat im ersten Teil eines Aufbereitungsextruders mit einer Kombination von Schneckenelementen, bestehend aus Schneckenbuchsen und Dreiecksknetscheiben, mechanisch bei Zylindertemperaturen von 20°C bis 80°C fein zermahlen. Diesem Mahlgut wird in der Entspannungszone des Aufbereitungsextruders flüssiges oder pulverförmiges, gegebenenfalls mit Füllstoffen versetztes Peroxid und/oder Treibmittel so zudosiert, daß eine Peroxidkonzentration von 1–3 Gew.-% bzw. Treibmittelkonzentration von 0,3–1,2 Gew.-% im Endprodukt vorliegt.

In der Entspannungszone wird das mit den zudosierten Stoffen versehene, zermahlene, pulverisierte Polyolefinpolymere, welches noch nicht anplastiziert ist, intensiv gemischt und verteilt. In diesem Bereich erfolgt aus dem Produktgemisch bei Massetemperaturen von 70–110°C eine Entgasung von niedermolekularen Anteilen.

Nach der Zudosier-, Misch- und Entspannungszone wird das Produktgemisch thermisch schonend bei Massetemperaturen

von 110–120°C in der Schmelze gemischt und die Zusätze homogen verteilt. Dies wird mittels einer Kombination von Dreieckknetzscheiben und kegelstumpfförmigen Mischelementen erreicht. Während des Mischvorganges erfolgt eine intensive Kühlung dieser Zone.

Die vernetzbare Polymermischung wird bei Massedrüken von 50–100 kp/cm² und einer Masstemperatur kleiner 130°C aus der Einrichtung ausgetragen und nach einem üblichen Verfahren granuliert.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird an einigen Ausführungsbeispielen nachstehend näher erläutert.

Beispiel 1

Polyäthylen der Dichte 0,919–0,925 g/cm³ und einem Schmelzindex von 1,1–3,0 g/10 min wird in einem mit gleichsinnig drehenden Schneckenwellen ausgerüsteten Aufbereitungsextruder zudosiert.

Der Aufbereitungsextruder hat einen Schneckendurchmesser von 125 mm und eine Länge von 20D. Der Schneckendrehzahlbereich des Extruders beträgt 16–160 U/min.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise im Drehzahlbereich von 30–100 U/min bei einem spezifischen Energieverbrauch von 0,1–0,2 kWh/kg durchgeführt.

Das PE-Granulat enthält 0,25% Stabilisator 4,4-Thio-bis-(3-methyl-6-tert-butyl-phenol) und wird durch eine Kombination von Schneckenelementen gefördert, zermahlen und vortemperiert. Die Temperaturen der Zylinderzone liegen dabei zwischen 40°C und 60°C. Die höchste Masstemperatur beträgt 100°C. In das noch nicht plastizierte, fein zermahlene Polyäthylen erfolgt die Dosierung von einem 40%igen Dicumylperoxid mit einem Füllstoffanteil von 60% Kreide in der Menge, daß die Endkonzentration des Peroxides 2,5 Gew.-% beträgt. In der Entspannungszone des Doppelschneckenextruders, wo das Peroxid mit seinem Füllstoff zugegeben wird, erfolgt die Entgasung von niedermolekularen Anteilen. Hauptbestandteil davon ist die Feuchtigkeit, die durch die hygroskopische Kreide in den Doppelschneckenextruder eingebracht wird.

Bei einer Masstemperatur von 70 bis 110°C werden die Stoffe noch in der Feststoffphase gemischt. Gleichzeitig erfolgt die Verflüssigung des Peroxides und eine gleichmäßige Benetzung des PE-Mahlgutes. Diese vernetzbare Mischung wird in einer Mischzone bestehend aus einer Kombination von Misch- und Scherelementen bei Masstemperaturen von 110°C bis 120°C materialschonend gemischt und die Zusätze homogen verteilt.

Der Zylinder wird intensiv in dieser Zone gekühlt, damit die Masstemperaturen im Bereich von 110 bis 120°C gehalten werden können.

Das vernetzbare Polyäthylen wird durch ein Werkzeug gefördert, bei dem keine wesentliche Temperaturerhöhung eintritt und Masstemperaturen kleiner 130°C bei einem Massedruck von 50–100 kp/cm² eingehalten werden. Die Granulierung erfolgt durch eine Heißabschlag-Naßgranuliereinrichtung.

Die Prüfung der Verteilung des Peroxides im Granulat, welches nach obengenanntem Verfahren hergestellt wurde, erfolgte mittels infrarotspektroskopischer Untersuchung, wobei eine homogene Verteilung des Peroxides feststellbar war. Durch die Gelwertbestimmung konnte ein Gel-Anteil von 2,8% bestimmt werden.

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise wird ein Ethylen-Vinylacetat Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 20 Gew.-% und einem Stabilisator 2,2-Thio-bis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol) mit 0,2 Gew.-% zugegeben und nach den Verfahrensschritten des Beispiels 1 das Copolymere zerkleinert. Die Dosierung erfolgt mittels eines flüssigen Dicumylperoxides mit 2,5 Gew.-%. Das flüssige Peroxid benetzt gleichmäßig das fein zermahlene Copolymere und wird entsprechend den Verfahrensschritten im Beispiel 1 weiter behandelt. Die infrarotspektroskopische Untersuchung des Granulates zeigte eine homogene Verteilung des Peroxides. Das Ergebnis konnte durch photographische Aufnahmen von Dünnschnitten, die mit Osmintetroxid behandelt wurden, bestätigt werden. Der Gelanteil wurde zu 3,4% bestimmt.

Beispiel 3

Nach dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensschritten wird ein Polyäthylengranulat der Dichte 0,926–0,932 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,2–0,5 g/10 min zermahlen. In das PE-Mahlgut wird 0,6 Gew.-% Azodikarbonamid als Treibmittel und zweckmäßigerweise 0,2 Gew.-% SiO₂ als Keimbildner zudosiert und entsprechend den Verfahrensschritten im Beispiel 1 weiter behandelt. Die homogene Verteilung der Zusätze wurde an Dünnschnitten bei 200facher Vergrößerung nachgewiesen.

Eine weitere qualitative Einschätzung erfolgte nach der Erwärmung und Aufschäumung der Dünnschnitte unter nachfolgender mikroskopischer Auswertung bei 50 bis 100facher Vergrößerung.