



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 370 A3**4(51) C 08 L 23/06
C 08 K 3/22
C 08 J 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 L / 268 229 0	(22)	10.10.84	(45)	04.04.90
(71)	VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD				
(72)	Hoffmann, Erika; Just, Paul, Dipl.-Chem.; Kremtz, Christian, Dipl.-Ing.; Richter, Gert, Dipl.-Chem.; Jensch, Hilmar; Schade, Erich, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyethylengranulaten				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von hochdichtem Niederdruckpolyethylen mit Molgewichten (M_w) von 50000 bis 120000 g/mol, das zur Herstellung von spritzgegossenen Formkörpern mit hoher Spannungsrißfeständigkeit und Zähigkeit geeignet ist. Erfindungsgemäß werden dem Polyethylenpulver vor der Granulierung 0,03 bis 0,4 Ma.-% eines aktiven Zinkoxides mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 7 m²/g in Kombination mit 0,05 bis 0,5 Ma.-% einer Komponente bestehend aus einem sterisch gehindertem Alkylphenol und Zinkstearat im Verhältnis von 1:1 bis 1:25 zugesetzt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochdichtem, nach dem Niederdruckverfahren polymerisiertem Polyethylengranulat mit einem Schmelzindex (MFI 49N, 190°C) von 12 bis 70g/10min, das mittels Spritzgießtechnologie zu dünnwandigen Formkörpern mit geringer Spannungsrißanfälligkeit und hoher Zähigkeit verarbeitbar ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Polymerpulver vor der Granulierung 0,03 bis 0,4 Ma.-% eines aktiven Zinkoxides mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 7 m²/g und 0,05 bis 0,5 Ma.-% einer Mischung von sterisch gehindertem Alkylphenol und Zinkstearat im Verhältnis von 1:1 bis 1:25 zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyethylengranulate, die im Spritzgießprozeß zu dünnwandigen Formkörpern mit einer hohen Beständigkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion und Rißbildung verarbeitbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyethylen hoher Dichte wird im bedeutenden Maße zur Herstellung von spritzgegossenen Formkörpern verwendet. Die Gebrauchseigenschaften, wie z. B. Zähigkeit oder Spannungsrißbeständigkeit dieser Formkörper sind dabei in ihrem Niveau vorrangig von der Höhe des Molgewichtes des eingesetzten PE-HD abhängig. Einer Erhöhung des Molgewichtes sind jedoch infolge der damit verbundenen Steigerung der Schmelzviskosität aus verarbeitungstechnischer Sicht Grenzen gesetzt. Zur rationellen Produktion von dünnwandigen Formkörpern wird deshalb eine leichtfließende Polymerschmelze gefordert. Die Veränderung der Relation zwischen verarbeitungs- und anwendungstechnischen Eigenschaften kann bekanntermaßen durch polymerisationsseitige Eingriffe in die chemische Struktur des Polymeren erfolgen. Beispielsweise läßt sich durch eine Copolymerisation mit Buten-1 die Spannungsrißanfälligkeit reduzieren, gleichzeitig verringert sich damit jedoch die Steifigkeit der Formkörper (GB-PS 1.391.804).

Eine Vielzahl von Entwicklungen haben zum Ziel, ein polymerisationsseitig vorgegebenes Polyethylen durch Modifizierung oder Compoundierung hinsichtlich ausgewählter Eigenschaften zu optimieren. So sollen die Verarbeitbarkeit und die Spannungsrißbeständigkeit erhöht werden, indem Polyethylene hoher Dichte mit unterschiedlichen Molgewichten unter Zusatz von geringen Mengen niederdichten Polyethylens gemischt werden (US-PS 4.230.831).

Nach GB-PS 1.559.182 erhöht sich die Spannungsrißbeständigkeit auch durch Compoundierung mit Polystyren-Polybutadien-Copolymeren und Ethyl-Vinylacetatpolymeren. Der Nachteil dieser Verfahren ist u. a. in den sehr hohen Aufwendungen zur Realisierung der notwendigen homogenen Verteilung der Komponenten begründet. Des weiteren ist es bekannt, die Spannungsrißbeständigkeit durch eine Vernetzung des Polyethylens extrem zu erhöhen. Diese Verfahren sind unabhängig davon, ob eine peroxidische Vernetzung, eine nachträgliche Bestrahlung von Formkörpern oder, wie in DD-PS 235.057/8 beschrieben, die Bestrahlung von Granulat mit Elektronenstrahlen erfolgt, so aufwendig, daß ihre Anwendung speziellen Einsatzfällen vorbehalten bleibt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, hochdichtes Polyethylen so zu modifizieren, daß es mittels Spritzgießen zu dünnwandigen Formkörpern mit geringer Spannungsrißanfälligkeit und hoher Zähigkeit verarbeitbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyethylengranulate zu entwickeln, die einen Schmelzindex (MFI 49N, 190°C) von 12 bis 70g/10min aufweisen, wobei als Ausgangsprodukt hochdichtes Niederdruckpolyethylen mit einem Molgewicht (\bar{M}_w) von 50000 bis 120000g/mol eingesetzt wird.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem dem Polymerpulver vor der Granulierung 0,03 bis 0,4 Ma.-% eines aktiven Zinkoxids mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 7 m²/g und 0,05 bis 0,5 Ma.-% einer Mischung von sterisch gehindertem Alkylphenol und Zinkstearat im Verhältnis 1:1 bis 1:25 zugesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll am folgenden Beispiel erläutert werden:

In die unter Verwendung eines komplexkoordinativen Syntheseverfahrens hergestellten hochdichten Polyethylenpolymerisate, teilweise copolymerisiert mit Buten-1, werden die nachfolgend aufgeführten Zusatzkomponenten eingemischt und über die schmelzflüssige Phase homogenisiert.

Die Charakterisierung der Spannungsrißbeständigkeit erfolgte an spritzgegossenen Prüfkörpern bei einer Belastung von 5,2MPa in einer oberflächenaktiven Substanz bei einer Temperatur von 50°C.

Die Bewertung der Zähigkeit wurde anhand der passiven Bruchfallfestigkeit von Prüfbehältern mit einer Wandstärke von 0,4mm vorgenommen.

Folgende Polyethylenpulver stellten das Ausgangsmaterial dar:

I. Polyethylen hoher Dichte, copolymerisiert mit Buten-1

MFI (49 N) 16,5 g/10 min
Dichte 0,954 g/cm³

II. Polyethylen hoher Dichte

MFI (49 N) 19 g/10 min
Dichte 0,960 g/cm³
Zusatz von 0,08 Ma.-% Ca-Stearat

III. Polyethylen hoher Dichte, copolymerisiert mit Buten-1

MFI (49 N) 13 g/10 min
Dichte 0,951 g/cm³
Zusatz von 0,08 Ma.-% Ca-Stearat

Tabelle

Lfd.-Nr.	PE-HL	Zinkoxid Konz. (Ma.-%)	Additive spez. Ober- fläche (m ² /g)	Art d. phenol. Antioxidans (A)	Konz. von A + B (Ma.-%)	Verhältnis A/B	Eigenschafts- kennwerte		
							a)	b)	c)
1	I	-	-	-	-	-	17,0	230	10,5
2	I	-	-	A0	0,30	1:14	17,5	230	10,0
3	I	0,08	10	A0	0,36	1:11	18,5	430	11,0
4	I	0,18	10	A0	0,40	1:19	19,0	> 600	11,0
5	I	0,12	20	A1	0,40	1:9	18,5	> 600	11,5
6	II	0,15	5	-	-	-	19,5	160	9,0
7	II	0,12	10	A0	0,30	1:19	21,0	240	9,5
8	II	0,20	20	A0	0,25	1:4	20,0	350	10,5
9	III	0,05	10	A1	0,15	1:9	13,5	510	11,5
10	III	0,10	20	A1	0,20	1:9	14,5	> 600	> 12,5
11	III	0,15	10	A0	0,30	1:14	15,5	> 600	> 12,5

Additive: A0; Ditert-butyl-p-kresol

A1; n-Octadecyl-β-(4-hydroxy-3-5-ditertiär-butylphenyl)propionat

B; Zinkstearat

Eigenschaftskennwerte: a) MFI (49 N) [g/10 min]

b) mittlere Spannungsrißbeständigkeit [h]

c) Bruchfallfestigkeit [J]