



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 301 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 23/06
H 01 B 3/44
C 08 K 5/01
B 29 B 7/88

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 08 L / 317 468 1	(22)	04.07.88	(45)	04.06.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DD
(72)	Gebauer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Schaar, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Gutschalk, Bernd, Dipl.-Ing.; Neubauer, Eberhard; Hager, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Noglik, Harry, Dr. Dipl.-Chem.; König, Siglind, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73)	Leuna Werke AG, O - 4220 Leuna, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyethylen-hochrein-Compounds

(55) Polyethylen, hochrein; Compound; Extrusion; Massetemperatur; Zusatz; n-Paraffingemisch; Molsiebextraktion; C-Zahlbereich, kontinuierlich, zyklisch; Isolationsmasse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen-hochrein-Compounds. Ziel ist die Bereitstellung von Compounds auf Basis von Polyethylen niederer Dichte mit hoher Reinheit, gegebenenfalls mit weiteren Polyolefinen und mit Hilfsstoffen. Bei der gemeinsamen Extrusion der Komponenten bei Massetemperaturen von 498 bis 543 K werden kontinuierlich oder zyklisch 0,02 bis 0,3 Ma.-% eines durch Molsiebextraktion aus einem Erdölmitteldestillatschnitt isolierten n-Paraffingemisches der Zusammensetzung 2,5 bis 10 Ma.-% n-Paraffine des C-Zahlbereiches 11 bis 12, 80 bis 90 Ma.-% n-Paraffine des C-Zahlbereiches 13 bis 17 und 0,5 bis 10 Ma.-% n-Paraffine des C-Zahlbereiches 18 bis 20 zugesetzt. Die Produkte eignen sich für den Einsatz als Isolationsmassen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethylen-hochrein-Compounds, bestehend aus Polyethylen hoher Reinheit des Dichtebereiches von 0,919 bis 0,925 g/cm³ und des Schmelzindexbereiches von 0,2 bis 3,0 g/10 min, gegebenenfalls aus weiteren Polyolefinen, und aus Hilfsstoffen, vorzugsweise 0,08 bis 0,3 Ma.-% Thermostabilisatoren allein oder gemeinsam mit 1,5 bis 3 Ma.-% organischer Peroxide, durch gemeinsame Extrusion dieser Komponenten bei Massetemperaturen im Bereich von 498 bis 543 K, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zu extrudierenden Masse kontinuierlich oder zyklisch 0,02 bis 0,3 Ma.-% eines durch Molsiebextraktion aus einem Erdölmitteldestillatschnitt isolierten n-Paraffingemisches des C-Zahlbereiches 11 bis 20, wobei der Hauptbestandteil des Gemisches C-Zahlen von 13 bis 17 aufweist, zugesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte n-Paraffingemisch zu 2,5 bis 10 Ma.-% aus n-Paraffinen des C-Zahlbereiches 11 bis 12, zu 80 bis 90 Ma.-% aus n-Paraffinen des C-Zahlbereiches 13 bis 17 und zu 0,5 bis 10 Ma.-% aus n-Paraffinen des C-Zahlbereiches 18 bis 20 besteht.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe von 0,02 bis 0,1 Ma.-% des n-Paraffingemisches kontinuierlich erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe von 0,1 bis 0,3 Ma.-% des n-Paraffingemisches zyklisch in Abhängigkeit vom Verschmutzungsgrad des Extruders erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist anwendbar bei der Herstellung von Compounds auf Basis von Polyethylen niederer Dichte, gegebenenfalls mit anderen Polyolefinen und den je nach Verwendungszweck notwendigen Hilfsstoffen, in einem Nachverarbeitungsschritt über die Schmelze.

Ein besonderes Anwendungsgebiet ist die Herstellung von hochreinen Compounds, z. B. für den Einsatz als Isolationsmassen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Polyethylen niederer Dichte, wie es nach dem Hochdruckmassepolymerisationsverfahren (vgl. hierzu Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage 1980, Bd. 19, S. 169 ff.) hergestellt wird, sich auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften auf vielen Einsatzgebieten bewährt hat.

Es ist auch bekannt, daß der Einsatz dieser Polyethylene niederer Dichte durch Verunreinigungen aus der Synthese oder der Nachverarbeitung eingeschränkt wird.

In Abhängigkeit von den thermischen oder thermomechanischen Belastungen können derartige negative Veränderungen der Polymeren eine differenzierte Bedeutung haben.

Besondere Probleme ergeben sich dann bei Einsatzgebieten, die hohe Qualitäten voraussetzen, z. B. beim Einsatz auf dem Kabelsektor. Hier wird die zulässige Anzahl der Verunreinigungen in den Abmessungen von 120 µm bis 250 µm in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet festgelegt.

Um den Grad der Verschmutzung der Produkte bei der Herstellung auf ein Minimum zu senken, sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden (z. B. DD-PS 157967, 161057, 156822).

Es ist weiterhin bekannt, daß durch Nachverarbeitungsschritte Verunreinigungen eingetragen werden bzw. entstehen können. Zum einen ist nicht immer sicher zu gewährleisten, daß während der Zwischenlagerung und dem innerbetrieblichen Transport bzw. bei der Dosierung der Hilfsstoffe keine Verunreinigungen in das Produkt eingetragen werden.

Zum anderen entstehen durch thermooxidative Abbau- und Vernetzungsvorgänge am Polymeren Polymerbeläge im Bereich der Verarbeitungsmaschine, die sich in Abhängigkeit von der Verweilzeit stark verändern und sporadisch zu größeren Produktverschmutzungen führen.

Zur Entfernung von festen und im wesentlichen polymerfremden Verunreinigungen hat sich der Einbau von verschiedenen Siebeinrichtungen bewährt, wie sie vom Prinzip her z. B. in DE-AS 273 1420 oder DD-PS 146913 beschrieben sind.

Durch Einbau dieser Siebwechseleinrichtungen kann man entsprechend der gewählten Poren- bzw. Maschenweite Inhomogenitäten aus festen Stoffen bzw. nicht verformbaren Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße herausfiltern.

Dieses Prinzip versagt aber, will man den Anteil an noch verformbaren Inhomogenitäten, die aus dem Grundpolymeren durch thermomechanische oder thermooxidative Belastungen entstanden sind, z. B. Wandbeläge auf der Extruderschnecke, der Zylinderwand oder an Stellen nach der Siebwechseleinrichtung in Durchflußrichtung, verringern.

Zur Lösung dieses Problems sind verschiedene mechanische und/oder chemische Reinigungsverfahren vorgeschlagen worden. Diese Reinigungsverfahren sind jedoch sehr zeit- und kostenintensiv, da durch die erforderliche Demontage der Verarbeitungsmaschine ein hoher manueller Aufwand und hohe ökonomische Verluste auftreten. Bei Einsatz von chemischen Substanzen, z. B. Lösungsmitteln, wird zwar die Effektivität des Reinigungsprozesses verbessert, aber die Aufwendungen für die Einhaltung der Sicherheitsvorschriften und die Lösungsmittelaufbereitung führen zu einer weiteren Verschlechterung der Ökonomie. Außerdem ist die Wirkung dieser Reinigungsoperationen zeitlich stark begrenzt.

Es sind auch verschiedene Verfahren zur Reinigung unter Einsatz spezieller Reinigungscompounds bekannt.

Zylindertemperaturen (K)					Extruderkopftemperaturen (K)				
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
383	388	458	458	458	458	458	458	458	453

Der Durchsatz durch den Doppelschneckenextruder beträgt 800 kg/h. Nach einer Einfahrzeit von 24 h beträgt das Niveau der Verunreinigungen ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$ 26 Teilchen, bezogen auf 1000 g Prüfmenge.

Nach dieser Verfahrensweise wurde nachstehendes Reinheitsniveau über die Zeit gefunden:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000 g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
24	26
48	35
72	58
96	78
120	80
144	96

Nach 120 h Laufzeit wird das erforderliche Reinheitsniveau von maximal 80 Teilchen/1000 g Polyethylen überschritten, und es macht sich eine Reinigung des Extruders erforderlich, nach welcher dann wieder mit einer Einfahrphase von ca. 24 h begonnen wird.

Beispiel 1

Die Verfahrensweise erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1, wobei zu Beginn der Einfahrphase 3 h lang 0,3 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex dosiert werden. Unter Beibehaltung von Ausstoß, Produktzusammensetzung und Temperaturprofil wird nachstehendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000 g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	23
2	185
3	120
5	36
6	18
30	9
54	12
78	13
102	10
124	15
148	18
172	17
196	34
220	45
244	51
268	63
292	70
316	80
330	87

Beispiel 2

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 1, wobei zu Beginn der Einfahrphase 3 h lang 0,02 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex dosiert werden. Unter Beibehaltung von Durchsatz, Temperaturprofil und Produktzusammensetzung wird folgendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000 g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	18
2	18
3	16
4	18
5	19
29	20
53	22
77	20
101	30
125	38
149	51
173	64
197	80
221	95

Beispiel 3

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 1, wobei zu Beginn der Einfahrphase und zyklisch im Abstand von 200h jeweils 3h lang 0,2 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex dosiert werden. Unter Beibehaltung von Ausstoß, Temperaturprofil und Produktzusammensetzung wird folgende Entwicklung des Reinheitsniveaus erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	102
2	107
3	79
6	15
30	20
54	44
100	44
150	35
170	66
200	78
201	96
202	81
203	73
206	9
210	10
250	33
400	71

Beispiel 4

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 1, wobei jedoch während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,02 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex erfolgt. Unter Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung wird folgende Reinheitsentwicklung erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	20
5	25
10	10
30	43
50	36
100	19
200	52
300	40

Beispiel 5

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 1, wobei während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,3 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex erfolgt. Unter Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung wird folgende Reinheitsentwicklung erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	135
5	60
10	33
30	12
50	19
100	34
200	33
300	31

Vergleichsbeispiel 2

Die Verarbeitung von Polyethylen mit einer Dichte von $0,920 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzindex von $0,25 \text{ g/10 min}$ erfolgt unter den gleichen technologischen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1.

Anstelle von 1000 ppm 4,4'-Thio-bis-(2-tert.-butyl-5-methylphenol) werden 2000 ppm Oligomeres 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin und 800 ppm Octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate, bezogen auf das Endprodukt, dosiert. Nach einer Einfahrzeit von 36h beträgt das Niveau der Verunreinigungen ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$ 60 Teilchen, bezogen auf 1000g Prüfmenge.

Entsprechend diesem technologischen Ablauf wurde folgende Reinheitsverteilung über die Laufzeit ermittelt:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
36	60
60	77
84	91

Größer 60h Betriebszeit überschreitet das erforderliche Reinheitsniveau von ≤ 80 Teilchen pro 1000g die Obergrenze. Damit wird eine Reinigung des Extruders und eine erneute 36stündige Einfahrzeit erforderlich.

Beispiel 6

Die Verfahrensweise erfolgt analog Vergleichsbeispiel 2, wobei 0,3 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex 3h lang zu Beginn der Einfahrphase dosiert werden. Unter Beibehaltung von Ausstoß, Produktzusammensetzung und Temperaturprofil über die Extruderlänge wird nachstehende Reinheitsverteilung über die Zeit erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	85
2	340
3	210
5	101
6	78
40	34
80	43
120	79
140	104

Beispiel 7

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 2, wobei 0,2 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex zyklisch im Abstand von 100h für einen Zeitraum von 3h dosiert werden.

Ohne Veränderung des Temperaturprofils, der Produktzusammensetzung und des Ausstoßes wurde nachstehendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
80	69
100	75
101	220
102	180
103	100
105	77
110	28
150	45
200	73

Beispiel 8

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 2, wobei jedoch während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,02 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex erfolgt. Bei Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung entwickelt sich das Reinheitsniveau wie folgt:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	76
2	85
3	81
5	76
6	60
40	55
80	40
120	63
140	72
200	57
300	43

Beispiel 9

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 2, wobei während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,3Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex erfolgt. Bei Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung entwickelt sich die Reinheit wie folgt:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	91
2	400
3	197
5	112
6	65
40	37
80	41
120	26
140	60
200	54
300	27

Vergleichsbeispiel 3

Mittels eines Doppelschneckenextruders mit einem L/D-Verhältnis von 20, der mit einer Siebwechselvorrichtung ausgerüstet ist, wird unter Zugabe von 3000 ppm 2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), bezogen auf das Endprodukt, Polyethylen mit einem Schmelzindex von 2,1 g/10 min (bei 463 K und 21,19 N Belastung) und einer Dichte von 0,922 g/cm³ verarbeitet. Das Temperaturprofil über den Extruder wird mittels elektrischer Heizung und einer indirekten Wasserkühlung eingestellt. Der Durchsatz durch den Extruder beträgt 850 kg/h. Bei einer Massetemperatur von 513 K (Polyethylen) wird folgendes Profil über den Extruder eingestellt.

Zylindertemperatur (K)					Extruderkopftemperaturen (K)				
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
383	388	393	453	453	453	453	443	433	433

Nach einer Einfahrzeit von 20 h wird ein Reinheitsniveau von 65 Teilchen/1000g Probenahme im Bereich der Teilchengröße von ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$ erreicht.

Über die Laufzeit des Extruders wird nachstehendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
20	65
54	68
70	63
94	73
118	75
142	81
166	91

Nach 142 h wird das zulässige Reinheitsniveau von maximal 80 Teilchen der Größe ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$ überschritten, und eine Reinigung einschließlich erneuter Einfahrzeit werden erforderlich.

Beispiel 10

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 3, wobei zu Beginn der Einfahrphase 2 h lang 0,3Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex dosiert werden. Bei Einhaltung von Ausstoß, Temperaturprofil und Produktzusammensetzung wird nachstehende Reinheitsentwicklung erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	40
2	247
3	96
5	44
30	37
50	16
100	6
140	17
200	31
250	37
300	54
350	83

Beispiel 11

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 3, wobei zu Beginn der Einfahrphase 2 h lang 0,02 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parax dem Extruder zugeführt werden. Bei gleichem Extrudertemperaturprofil, gleicher Produktzusammensetzung und analogem Ausstoß wird folgende Reinheitsentwicklung erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	37
2	163
3	91
5	37
30	25
50	18
100	19
140	31
200	59
250	84

Beispiel 12

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 3, wobei zu Beginn der Einfahrphase und zyklisch im Abstand von 240 h jeweils 2 h lang 0,2 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parax in den Extruder dosiert werden.

Unter Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung stellt sich nachstehende Reinheitsentwicklung ein:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	80
2	133
3	32
5	80
30	32
50	8
100	9
140	12
200	43
240	73
241	91
242	120
243	81
245	66
300	11

Beispiel 13

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 3, wobei jedoch während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,02 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parax erfolgt.

Unter Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung wird folgendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	40
2	95
5	40
100	57
200	45
300	65
400	53

Beispiel 14

Die Verfahrensweise ist analog Vergleichsbeispiel 3, wobei während der gesamten Produktionszeit eine ständige Zugabe von 0,3 Ma.-%, bezogen auf den Ausstoß, Parex erfolgt.

Unter Beibehaltung der technologischen Parameter und analoger Produktzusammensetzung wird folgendes Reinheitsniveau erreicht:

Zeit (h)	Anzahl der Verunreinigungen/1000g in der Größenordnung ≥ 120 bis $\leq 250 \mu\text{m}$
1	46
2	197
5	37
100	26
200	34
300	29
400	57