



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

625 816

⑬ Gesuchsnummer: 16209/76

⑭ Inhaber:
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(DE)

⑬ Anmeldungsdatum: 22.12.1976

⑭ Erfinder:
Werner Kühnel, Neunkirchen-Schönenhof 12
(DE)
Karl-Günter Scharf, Troisdorf-Spich (DE)
Paul Spielau, Troisdorf-Eschmar (DE)
Richard Weiss, Troisdorf (DE)

⑬ Patent erteilt: 15.10.1981

⑬ Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑮ Kunststoff-Formmasse, insbesondere auf PVC-Basis mit Zusatzstoffen.

⑯ Die Abscheidung von Zusatzstoffen an den Metallteilen einer Verarbeitungsvorrichtung beim Extrudieren, Kalandrieren und Spritzgießen einer Zusatzstoffe enthaltenden Kunststoff-Formmasse, insbesondere auf PVC-Basis, wird durch Einverleiben eines Silans verhindert. Als Silane eignen sich solche Verbindungen, die eine Erhöhung der zugeführten Energiemenge zum Verarbeiten der Formmasse pro Kilogramm je Zeiteinheit erforderlich macht. Bevorzugte Silane sind Vinyltrialkoxysilane, insbesondere solche mit kurzkettigen Oxyalkylgruppen oder β -Chlor-äthyl-triäthoxy-silan.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kunststoff-Formmasse mit Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass zum Verhindern von Abscheidungen von Zusatzstoffen aus der Formmasse während des Extrudierens, Kalandrierens bzw. Spritzgiessens wenigstens ein Silan zugesetzt ist, das eine Erhöhung der zugeführten Energiemenge zum Verarbeiten der Formmasse pro Kilogramm je Zeiteinheit erforderlich macht.

2. Kunststoff-Formmasse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. die die Erhöhung der Energiemenge erforderlich machenden Silane durch Messung der Stromaufnahme pro Kilogramm Formmasse je Zeiteinheit bei der Verarbeitung in einem Extruder bestimbar ist bzw. sind.

3. Kunststoff-Formmasse nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. die ausgewählten Silane in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 1,0 Gewichtsteilen berechnet als Silicium oder von 0,005 bis 2,0 Gewichtsteilen, vorzugsweise jedoch von 0,02 bis 0,5 Gewichtsteilen berechnet als Silanmenge, bezogen auf 100 Gewichtsteile der thermoplastischen Formmasse zugesetzt ist bzw. sind.

4. Kunststoff-Formmasse nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zugesetzte Silanmenge vorzugsweise einer 50 bis 100%igen monomolekularen Bedekung der spezifischen Oberfläche der zur Abscheidung neigenden Menge an Zusatzstoffen in der Formmasse entspricht.

5. Kunststoff-Formmasse nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vinyltrialkoxy-silan, vorzugsweise mit kurzkettigen Oxialkylgruppen, verwendet wird.

6. Kunststoff-Formmasse nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein β -Chloräthyl-triäthoxy-silan verwendet wird.

7. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff ein thermoplastischer Kunststoff auf PVC-Basis ist.

8. Verwendung einer Kunststoff-Formmasse nach Patentanspruch 1 zum Verhindern von Abscheidungen beim Kalandrieren, bzw. Spritzgiessen entlang der metallischen Berührungsflächen der Verarbeitungsvorrichtung.

9. Verwendung nach Patentanspruch 8 einer Kunststoff-Formmasse nach einem der Patentansprüche 2 bis 7.

Der Gegenstand der Erfindung bezieht sich auf eine Kunststoff-Formmasse, insbesondere auf PVC-Basis mit Zusatzstoffen.

Thermoplastische Kunststoff-Formmassen, unter ihnen insbesondere PVC, haben infolge ihrer grossen Anwendungsbreite in den letzten Jahren eine immer grössere wirtschaftliche Bedeutung errungen, wobei die Verarbeitung in grossem Umfang auf Extrudern, Kalandern und Spritzgussmaschinen stattfindet. Je nach Art und Menge der dem Thermoplasten zugesetzten Füllstoffe, wie z.B. Kreide, Kaolin, Talkum, Asbest usw. und Hilfsstoffen, wie Stabilisatoren, Pigmente und anderes mehr, treten bei der Verarbeitung häufig Schwierigkeiten bei der Berührung der thermoplastischen Formmasse mit den metallischen Flächen der Verarbeitungsvorrichtungen, wie Schnecken, Werkzeuge, Walzen usw. auf. Entlang dieser metallischen Berührungsflächen kommt es zu Abscheidungen der Zusatzstoffe aus der Formmasse, die einerseits zu Belägen der Metallflächen führen und andererseits zu Veränderungen der Oberfläche des herstellenden Produktes, wie Bahn, Platte, Folie, Formteil od.dgl. und die man auch als Plate-out bezeichnet. Bei diesem Plate out sind nicht spätere Ausschwitzungen am Endprodukt gemeint, sondern direkt bei der Herstellung desselben auftretende. Die sich an den Metallflächen absetzenden Beläge können auch zum Anbrennen oder zu Zersetzungerscheinungen

bei thermisch- oder scherempfindlichen Formmassen führen. Ebenfalls kann die Formmasse in ihrem Fluss durch die Beläge derart gestört werden, dass eine einwandfreie Formgebung nicht mehr gewährleistet ist.

5 Infolge dieser bekannten Erscheinungen musste bisher bei Auftreten solcher Beläge an den Metallflächen der Verarbeitungsvorrichtungen bzw. bei entsprechend starken Veränderungen der Oberfläche der Produkte die Produktion, d.h. der Herstellungsprozess unterbrochen werden, um die Verarbeitungs-10 vorrichtungen von diesen Belägen zu reinigen. Hierbei tritt nicht nur ein zeitlicher Ausfall in der Produktion auf, sondern durch An- und Abfahrverluste auch ein erhöhter Materialaufwand.

Mit zunehmender Verteuerung der Kunststoffrohstoffe wird 15 die Verwendung erhöhter Füllstoffmengen zu den Thermoplasten immer interessanter, dem bisher jedoch die oben angeführten Schwierigkeiten entgegenstehen, d.h. die Gefahr erhöhter Abscheidungen bei erhöhten Mengen an Zusatzstoffen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kunststoff-20 Formmassen auch mit zu Abscheidungen während der Verarbeitung entlang der metallischen Berührungsflächen der Verarbeitungsvorrichtung neigenden Zuschlagsstoffen vorzuschlagen, bei denen dieses Abscheiden verhindert wird und die mit erhöhten Mengen solcher Zusatzstoffe versetzt werden können.

25 Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe in der Weise, dass der Kunststoff-Formmasse zum Verhindern von Abscheidungen von Zusatzstoffen aus der Formmasse während des Extrudierens, Kalandrierens bzw. Spritzgiessens Silane zugesetzt sind, die eine Erhöhung der zugeführten Energiemenge zum Verarbeiten der Formmassen pro Kilogramm und je Zeiteinheit erforderlich machen. Überraschend wurde gefunden, dass Ablagerungen in der Verarbeitungsvorrichtung und Veränderungen der Oberfläche der hergestellten Produkte aus Kunststoff-Formmassen mit solchen Zusatzstoffen nach Art und Menge, 30 die zum eingangs beschriebenen Plate-out führen, mit Zusätzen solcher ausgewählter Silane vermieden werden, die das rheologische Verhalten der Formmasse dergestalt verändern, dass zur Verarbeitung ein erhöhter Energiebedarf benötigt wird.

Die gemäss der Erfindung geeigneten Silane sind beispielsweise 40 dadurch bestimbar, dass die spezifische Stromaufnahme eines Extruders bei der Verarbeitung pro Kilogramm Formmasse je Zeiteinheit gemessen wird, und zwar einmal ohne den Zusatz eines ausgewählten Silans und das andere Mal mit Zusatz eines ausgewählten Silans. Die Grösse der Erhöhung der spezi-

45 fischen Stromaufnahme richtet sich im allgemeinen einerseits nach den Verarbeitungsbedingungen grundsätzlich und andererseits nach dem verwendeten Thermoplasten sowie seinen Zusatzstoffen nach Art und Menge; sie ist deutlich messbar und zeigt das Vorliegen des gewünschten Effektes bei der Verarbeitung in einem Extruder an. Die bei der Verarbeitung mit einem Extruder sehr einfach feststellbaren Ergebnisse bezüglich der Bestimmung geeigneter Silane für die erfindungsgemässen Formmassen haben sich in gleicher Weise als geeignet erwiesen bei der Verarbeitung in Kalandern bzw. Spritzgussmaschinen.

50 Auch hier sind die erfindungsgemäss verwendeten Silane in der Lage, bei Zusatz von Stoffen zu der Formmasse, die nach Art oder Menge das eingangs beschriebene Plate-out hervorrufen, dieses zu verhindern. Auf diese Weise wird es möglich, thermoplastisch zu verarbeitende Formmassen in bisher nicht dagewesener Weise mit hohen Zusätzen an Füllstoffen, wie z.B. Kreide, Kaolin oder dergleichen zu versetzen, ohne dass bei der Verarbeitung ein Plate-out auftritt.

Die erfindungsgemäss verwendeten Silane können in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 1,0 Gewichtsteilen, berechnet als 55 Silicium oder 0,005 bis 2,0 Gewichtsteilen, vorzugsweise jedoch 0,2 bis 0,5 Gewichtsteilen berechnet als Silanmenge, bezogen auf 100 Gewichtsteile der thermoplastischen Formmasse zugesetzt werden. Die zugesetzte Silanmenge kann auch inbezug auf

die monomolekulare Bedeckung der spezifischen Oberfläche der zu den Abscheidungen neigenden Zusatzstoffe gesetzt werden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bereits wesentlich geringere Mengen der ausgewählten Silane als der 100%igen monomolekularen Bedeckung der spezifischen Oberfläche der Zusatzstoffe, die zur Abscheidung neigen, entsprechen, ausreichen, um die Abscheidungen bzw. das Festsetzen von Belägen an den Verarbeitungsvorrichtungen zu verhindern. Bevorzugt entspricht die zugesetzte Silanmenge einer 50 bis 100%igen monomolekularen Bedeckung der spezifischen Oberfläche der zur Abscheidung neigenden und der Formmasse beigefügter Zusatzstoffe. Es ist auch möglich, einen höheren Anteil an Silan vorzusehen, jedoch wird dadurch keine wesentliche Steigerung des gewünschten Effektes und auch keine wesentliche Steigerung des Energiebedarfes der Formmasse, gemessen bei der Verarbeitung in einem Extruder, bewirkt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird vorgeschlagen, dass Vinyltrialkoxy-silane, vorzugsweise mit kurzkettigen Alkoxygruppen der thermoplastischen Formmasse zugesetzt werden. Solche Vinyltrialkoxy-silane sind beispielsweise Vinyl-trimethoxy-silan oder Vinyl-triäthoxy-silan. Hierbei ist insbesondere von Interesse, dass die aus der Literatur bekannten, die Haftung zwischen PVC und Füllstoffen verbesserten Silane, wie z.B. γ -Aminopropyltriäthoxy-silan, sich nicht als die wirksamsten Verbindungen erwiesen haben. Auch überraschend ist festgestellt worden, dass selbst chemisch homologe Silane, welche sich nur durch eine zusätzliche CH_2 -Gruppe unterscheiden, wie z.B. β -Chloräthyl- und γ -Chlorpropyltriäthoxy-silan, sich in ihrer Wirksamkeit deutlich unterscheiden, wobei das erstere im erstrebten Sinne einsetzbar ist und das zweite sich als ungeeignet erweist. Der erfindungsgemäß vorgegebene Parameter nach den Patentansprüchen 1 und 2 jedoch gestattet, die geeigneten Silane eindeutig zu bestimmen.

Unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Kunststoff-Formmasse ist ein Verfahren zum Verhindern von Abscheidungen aus thermoplastischen Kunststoff-Formmassen, insbesondere PVC beim Extrudieren, Kalandrieren, bzw. Spritzgiessen entlang der metallischen Berührungsflächen der Verarbeitungsvorrichtung geschaffen.

Die Erfindung wird nachfolgend an Beispielen weiter erläutert und in ihrer Wirkungsweise dargestellt. Hierbei werden einer thermoplastischen Formmasse verschiedene Silane zugesetzt und die Verarbeitungsbedingungen gemessen. Als Kunststoff-Rohrstoffe wird PVC verwendet, da dies ein sehr weit verbreitetes Material ist, das ausserdem bei Zusatz von Füllstoffen sehr schnell bei der Verarbeitung das erläuterte Plate-out aufweist. Die Mischung wird jeweils in üblicher Weise in einem Fluidmischer aufbereitet und auf einem Doppelschnecken-Extruder von 86 mm Schneidendurchmesser und einer Schneckenlänge von 16 D über eine Breitschlitzdüse zu einer Platte extrudiert. Die Verweildauer liegt durchschnittlich bei 8 Minuten im Extruder, wobei durchschnittlich eine Eingangstemperatur von etwa 120 °C und eine Ausgangstemperatur am Extruder von etwa 195 °C vorhanden ist. Verglichen wurden jeweils die Grundmischung A unter Zusatz verschiedener Silane, die Gewichtsanteile der Silane zu der Formmasse A, der Durchsatz (Kilogramm je Stunde), die Stromaufnahme (A) des Extruders, die spezifische Stromaufnahme (Ah/kg) aus der Stromaufnahme des Extruders je Kilogramm Formmasse pro Stunde, die Belagsbildung auf der Plattenoberfläche und die Belagsbildung an der Werkzeugoberfläche. Bei der Beurteilung sowohl der Veränderung der Oberfläche in Gestalt von Streifen und Flecken der extrudierten Platten als auch der Ablagerungen im Bereich des Staubalkens der Breitschlitzdüse wurden folgende Beurteilungsnoten eingeführt:

0 = keine Streifen/Flecken/Ablagerungen
1 = leichte Streifen/Flecken/Ablagerungen

3

2 = mittlere Streifen/Flecken/Ablagerungen

3 = starke Streifen/Flecken/Ablagerungen

Diese Ergebnisse wurden in der beigefügten Tabelle I zusammenge stellt, wobei die angeführten Silanmengen nach den Ausführungsbeispielen B bis K der Tabelle I in etwa einer 100%igen monomolekularen Bedeckung der spezifischen Oberfläche der zugesetzten Füllstoffe und Pigmente der Formmasse A entsprechen.

In einer zweiten Versuchsreihe, die in Tabelle II dargestellt ist, wird aufgezeigt, dass auch eine geringere als eine 100%ige monomolekulare Bedeckung der spezifischen Oberfläche der zugesetzten Füllstoffe und Pigmente der Formmasse A ausreicht, um den gemäss der Erfindung beanspruchten Effekt zu erzielen.

Beispiel 1

Mischung A, bestehend aus

100 Gewichtsteilen S-PVC, K-Wert 65

3 Gewichtsteilen Bleisulfat

1 Gewichtsteil Bleistearat

0,3 Gewichtsteilen Calciumstearat

1 Gewichtsteil Epoxidiertes Sojabohnenöl

0,3 Gewichtsteilen Oxystearinsäure

1 Gewichtsteil langkettiger Wachsester

10 Gewichtsteilen Calciumkarbonat

(spez. Oberfläche ca. 5 m²/g)

1 Gewichtsteil Titandioxid (Rutil-Type)

Das Ergebnis der Extrusion der obigen Formmasse A ist

unter A in Tabelle I dargestellt.

In weiteren Extrusionsversuchen B bis K wurden der o.g. Formmasse A die in Tabelle I, B bis K genannten Silane in den angeführten Mengen zugesetzt und wie oben beschrieben weiterverarbeitet und beurteilt.

Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, verhindern nur die in den Beispielen B, C und D eingesetzten Silane das Abscheiden von Ablagerungen am Werkzeug bzw. in der Plattenoberfläche. Diese Silane zeichnen sich aber, wie aus der Tabelle I ebenfalls zu ersehen ist, durch eine wesentliche erhöhte spezifische

Stromaufnahme (Stromaufnahme je Durchsatz pro Zeiteinheit) aus gegenüber der Formmasse ohne Zusatz von Silanen. Der Zusatz der in den Beispielen E bis K überprüften Silane zeigt keine oder nur eine unwesentliche Erhöhung der spezifischen Stromaufnahme.

In der Tabelle II sind Beispiele, bei denen anhand des Einsatzes von Vinyl-trimethoxysilan in verschiedenen Mengen, die unterschiedlicher monomolekularer Bedeckung der spezifischen Oberfläche der zugesetzten Füllstoffe der Formmasse A entsprechen, ausgeführt. Hier zeigt sich, dass bei den erfindungsgemäß ausgewählten Silanen auch eine geringere als eine 100%ige monomolekulare Bedeckung ausreicht, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Von einem Bedeckungsgrad von etwa 50% an wird bereits die gestellte Aufgabe gelöst.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass auch die Silane, die eine verstärkende Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes, wie z.B. PVC ausüben, nicht automatisch geeignet sind, um im Sinne der Erfindung zu wirken.

Entgegen der Erwartung, dass die Silane, welche eine verstärkende Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften ausüben, auch eine Verhinderung der Beläge bewirken, wurde nämlich festgestellt, dass gerade diese Silane in dieser Weise häufig nicht wirksam sind. In der folgenden Tabelle III wird an einigen Beispielen aus Tabelle I dieses Ergebnis dargestellt, wobei zur Beurteilung der verstärkenden Wirkung die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 bei 233 °K und die Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 453 bei 296 °K und 273 °K herangezogen werden.

Die Prüfwerte wurden an den unter A, B, C, F und K hergestellten Platten nach Tabelle I ermittelt.

Beispiel 2

Eine Mischung O bestehend aus
 75 Gewichtsteilen S-PVC, K-Wert 65
 22 Gewichtsteilen DOP
 3 Gewichtsteilen Epoxidiertes Sojabohnenöl
 3 Gewichtsteilen Bleisulfat
 1 Gewichtsteil Bleistearat
 0,3 Gewichtsteilen Calciumstearat
 1,0 Gewichtsteilen langkettiger Wachsester
 0,3 Gewichtsteilen Oxystearinsäure
 10 Gewichtsteilen Calciumcarbonat
 (spez. Oberfläche ca. 5 m²/g)
 10 Gewichtsteilen Titandioxid

wurde wie Formmasse A aufbereitet und zu einer Platte extrudiert. Verglichen wurde diese Formmasse O wieder mit einer Formmasse P, welche auf der Grundmischung O und einem Zusatz eines Silans bestand, welches entsprechend der Tabelle I als wirksam befunden wurde. Diese Mischung P wurde ebenfalls unter gleichen Bedingungen wie O weiterverarbeitet. In der Tabelle IV sind die Ergebnisse dargestellt.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wird die Belagsbildung auf der Plattenoberfläche und die Ablagerung im Werkzeug durch den Zusatz von β -Chloräthoxy-silan verhindert, wobei gleichzeitig eine Erhöhung der spezifischen Stromaufnahme eintritt. Die nicht so starke Erhöhung der Stromaufnahme beim Versuch P gegenüber dem Versuch D ist auf den Weichmacherumsatz im PVC zurückzuführen.

Tabelle I

Beispiel	Silan	Silan Gew.Tl/ 100 Gew.Tl. Formmasse A	Durch- satz (kg/h)	Stromauf- nahme d. Extruders (A)	spez. Strom- aufnahme (Ah/kg)	% Erhöhung Stromauf- nahme	Platten- oberfläche	Belagsbildung Ablagerung Werkzeug
A	—	—	85	26	0,306	—	3	3
B	Vinyl-trimethoxy- silan	0,085	85	34	0,400	30	0	0
C	Vinyl-tri-äthoxy- silan	0,100	86	36	0,419	37	0	0
D	β -Chloräthyl-tri- äthoxy-silan	0,125	84	34	0,405	32	0	0
E	γ -Chlorpropyl-tri- äthoxy-silan	0,130	85	26	0,306	0	3	3
F	i-Butyl-tri-meth- oxy-silan	0,100	90	26	0,289	-6	3	3
G	γ -Mercapto-propyl- trimethoxy-silan	0,110	85	28	0,329	7	1-2	1
H	γ -Methacryl-oxy- propyl-tri-methoxy- silan	0,140	85	27	0,318	4	1-2	2
J	γ -Aminopropyl-tri- äthoxy-silan	0,125	85	31	0,365	19	1-2	0
K	Chlormethyl-di- methyl-methoxy- silan	0,250	87	25	0,287	-6	3	3

Tabelle II

Beispiel	Silan	monomo- lekulare Bedeckung (%)	Gew.Tl./ 100 Gew.-Tl. Formmasse A	Durch- satz (kg/h)	Strom- aufnah- me d.Ex- truders A	spez. Strom- aufnahme (Ah/kg)	% Erhöhung Stromauf- nahme	Platten- oberfläche	Belags- bildung Werkzeug
A	—	—	—	85	26	0,306	—	3	3
L	Vinyl-tri- methoxy-silan	20	0,017	84	26	0,310	12	1	2
M	Vinyl-tri- methoxy-silan	50	0,042	81	30	0,370	20	0	0
B	Vinyl-tri- methoxy-silan	100	0,085	85	34	0,400	31	0	0
N	Vinyl-tri- methoxy-silan	500	0,42	84	34	0,405	32	0	0

Tabelle III

Beispiel Silan	Gew.Tl/ 100 Gew.Tl. Formmasse A	spez. Stromauf- nahme (Ah/kg)	% Erhöhung Stromauf- nahme	Schlagzähigkeit			Belagsbildung Platte	Werkzeug
				233°K *)	296°K	273°K		
A	—	—	0,306	—	0	4,0	3,3	3
B	Vinyl-tri-meth- oxy-silan	0,085	0,400	30	0	4,2	3,5	0
C	Vinyl-tri-äthoxy- silan	0,100	0,419	37	0	3,7	3,2	0
F	i-Butyl-tri-meth- oxy-silan	0,100	0,289	-6	5	6,8	4,2	3
K	Chlormethyl-di- silan	0,250	0,287	-6	5	7,7	4,7	3

*) Anzahl der nicht gebrochenen von 10 geprüften Proben

Tabelle IV

Beispiel Silan	Silan Gew.Tl./ 100 Gew.Tl. Formmasse O	Durch- satz (kg/h)	Stromauf- nahme A	Spez. Stromauf- nahme (Ah/kg)	% Erhöhung Stromauf- nahme	Platten- oberfläche	Belagsbildung	
							Werk- zeug	
O	—	—	90	16	0,178	—	3	3
P	β-Chloräthyl- tri-äthoxy- silan	0,125	84	18	0,214	20	0	0