



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 685931 A5

51 Int. Cl.⁶: B 29 C 47/00
B 29 C 47/02
B 29 C 35/00
C 08 J 3/20

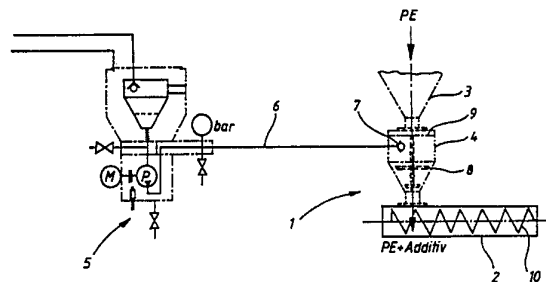
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer:	11/95	73 Inhaber:	Bernhard Rustige GmbH und Co. Kommanditgesellschaft, Bremen (DE)
22 Anmeldungsdatum:	14.04.1994	72 Erfinder:	Kempter, Werner, St. Margrethen SG
30 Priorität(en):	23.04.1993 DE 4313290	74 Vertreter:	Bosshard & Luchs, Patentanwälte, Zürich
24 Patent erteilt:	15.11.1995	86 Internationale Anmeldung:	PCT/EP 94/01152 (De)
45 Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1995	87 Internationale Veröffentlichung:	WO 94/25509 (De) 10.11.1994

54 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes.

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes, bei dem das zu vernetzende Polymere in Granulatform oder Pulverform mit flüssigen Additiven durch Extrudieren verarbeitet wird, angegeben. Dabei wird ein Polymergranulat oder Polymerpulver mit zerklüfteter poröser Oberfläche eingesetzt. Dieses an seiner Oberfläche unregelmässig strukturierte Polymergranulat/Polymerpulver wird über eine Zuführleitung (3) einer Mischzone (4) zugeführt, indem mindestens ein flüssiges Additiv zur Vernetzung des Polymeren eingespritzt wird und das Gemisch wird in einer nachgeordneten Extrudiervorrichtung (2) verarbeitet. Man erhält während der Verarbeitung eine hervorragende Flüssigkeitsverteilung am Polymerkorn, eine gleichmässige Aufpropfung des Vernetzungsmittels und somit ein homogen vernetztes Produkt.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes, wobei das zu vernetzende Polymere in Granulat- oder Pulverform mit flüssigen Additiven durch Extrudieren verarbeitet wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus der DE-OS 2 554 525 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes bekannt, wobei das zu vernetzende Polymere über einen Extruder-Aufgabetrichter einer Schneckenstrangpressmaschine zugeführt wird und die weiteren zur Vernetzung notwendigen Komponenten in flüssiger Form in den unteren Teil des Aufgabetrichters oder direkt in das Halsstück des Extruders eingespritzt werden.

Für das vollständige und gleichmässige Quervernetzen der Polymeren ist es wichtig, dass ein ausreichendes Mischen sämtlicher Komponenten erzielt werden kann. Dieses Vermischen konnte jedoch mit den bisherigen Mitteln nicht zufriedenstellend gelöst werden. Das blosses Einspritzen bestimmter Bestandteile in das im Extruder-Aufgabetrichter bzw. im Extruderhals befindliche Polymere ermöglicht lediglich im Bereich um den Einspritzpunkt herum die Erzielung einer hohen Zusatzstoffkonzentration. Anschliessend muss das Reaktionsgemisch im Extruder durch eine aufwendig gestaltete Extruderschnecke sogar noch während des Homogenisierens vermischt werden. Es ergeben sich somit ungünstige Voraussetzungen für eine gute Vernetzung und darüber hinaus ist eine aufwendig gestaltete und nur mit grossem Aufwand herzustellende Extruderschnecke erforderlich.

Ferner hat sich gezeigt, dass mit der Verarbeitung eines herkömmlichen Kunststoffgranulats unter Einspritzung der notwendigen Additive zur Vernetzung nur eine ungenügende Oberflächenbenetzung des Granulats stattfindet, was mit gravierenden Nachteilen verbunden ist. Es wurden zwar Versuche durchgeführt, diese Nachteile zu vermeiden, indem man vor dem Einbringen des Materials in die Extruderschnecke einen Mischer anordnete, um auf diese Weise eine günstige Durchmischung und Benetzung des Granulats zu erreichen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das üblicherweise verwendete Granulat wegen seiner glatten Oberfläche und aufgrund seines relativ grossen Volumens nur schwer zu benetzen ist. Daraus ergibt sich der Nachteil, dass bis zur Aufschmelzphase des Materials die flüssigen Bestandteile getrennt von dem Polymergranulat in der Extruderschnecke gefördert werden, was zu örtlichen Flüssigkeitsansammlungen und damit Konzentrationsunterschieden führt, was schliesslich die Homogenität des daraus hergestellten Materials stark beeinträchtigt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art so weiterzubilden, dass eine bessere Benetzung des Granulats und somit eine bessere Vermischung bis zum Aufschmelzen erreicht wird.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe ist das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes, wobei das zu vernetzende Polymer mit flüssigen Additiven durch Extrudieren verarbeitet wird und eine zerklüftete Oberfläche aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymergranulat oder ein Polymerpulver mit poröser Oberfläche eingesetzt wird.

Dabei wird vorzugsweise Polyethylen zur Vernetzung verwendet. Es ist besonders günstig, ein Polymergranulat/Polymerpulver, speziell ein Polyethylen, mit einer Dichte von etwa 0,89 bis 1 g/cm³ zu verwenden. Die Korngrösse des Polymermaterials beträgt zweckmässig etwa 10 µm bis 2 mm.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird das zu vernetzende Polymergranulat/Polymerpulver mit zerklüfteter poröser Oberfläche über die Zuführeinrichtung einer Mischzone zugeführt, in die mindestens ein flüssiges Additiv zur Vernetzung des Polymeren eingespritzt wird, und das Gemisch wird in einer nachgeordneten Strangiessvorrichtung verarbeitet.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist im übrigen, dass neben dem flüssigen Additiv auch weitere flüssige Mittel zugeführt werden können, wie z.B. Stabilisatoren und dgl.

In spezieller Ausführungsform wird das Polyethylenmaterial mit zerklüfteter poröser Oberfläche unter Zusatz eines hydrolysierbaren ungesättigten Silans durch eine Silanol-Kondensationsreaktion vernetzt.

Es ist aber nicht nur eine Silanvernetzung des Polyethylenmaterials vorgesehen, sondern erfindungsgemäss kann das Polyethylenmaterial unter Zusatz eines Peroxides radikalisch vernetzt werden.

Durch die Verwendung eines Polymergranulats/Polymerpulvers mit zerklüfteter poröser Oberfläche bietet sich den in das System eingebrachten flüssigen Additiven eine saugfähige offenporige grosse Oberfläche, in welche die Flüssigkeit eindringen kann, um somit eine optimale Vermischung zu gewährleisten. Die bisher eingesetzten Polymergranulate wiesen bei relativ grosser Korngrösse eine glatte Oberfläche auf, mit der keinerlei Saugfähigkeit verbunden war und die daher schlecht zu benetzen war. Somit konnte bei der Vernetzungsreaktion von Polymeren unter Verwendung der bisher üblichen Granulate mit glatter Oberfläche und auch relativ grossen Korngrössen im Bereich von 3 bis 4 mm sogar ein Auspressen der in den Extruder eingebrachten Flüssigkeit, verbunden mit unzuträglichen Konzentrationsunterschieden, auftreten.

Das im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzte neuartige Polymermaterial mit zerklüfteter, stark flüssigkeitsaufnehmender Oberfläche, ist ein Granulat oder Pulver, das durch einen speziellen Polymerisationsprozess hergestellt wird. Vorzugsweise besteht das Material aus Polyethylen oder auch anderen polymeren Olefinen bzw. deren modifizierten Produkten. Solche Polymergranulate/Polymerpulver werden beispielsweise von der Firma Montecatini unter der Bezeichnung «Spherilene» vertrieben. Derartige Polymere werden beispielsweise unter Verwendung eines Fließbettgasphasenreak-

tors mit anschliessender Entgasung unter Entfernung sämtlicher Monomerbestandteile hergestellt und werden, ohne den bisher üblichen Pelletisierungsmassnahmen (die zu einer glatten runden Oberfläche führten) unterzogen zu werden, im Verfahren der Erfindung eingesetzt. Das Material stellt somit nach
5 im Hinblick auf Einsparung an zusätzlichen Verfahrensmassnahmen und Kosten mit weiteren Vorteilen verbunden ist.

Aufgrund der unregelmässigen, saugfähigen, offenporigen und stark flüssigkeitsaufnehmenden Oberfläche des zu vernetzenden Materials, die in idealer Weise geeignet ist, die Flüssigkeit an sich zu binden und zu transportieren, ergibt sich darüberhinaus der Vorteil, dass man eine geringere Menge flüssiger Additive zudosieren muss, als es bei der Verwendung herkömmlicher glatter Polymergranulate notwendig war. Durch die besondere Art der Oberflächenstrukturierung des erfindungsgemäss eingesetzten Polymermaterials ist eine bessere Aufnahme von Flüssigkeit in dem Granulat gewährleistet, damit eine
10 bessere Verteilung gegeben, und es geht keine Flüssigkeit verloren.

Eine Weiterbildung der vorliegenden Erfindung sieht vor, sei es aus Gründen der Kostenersparnis oder aus verfahrenstechnischen Gründen, als Ausgangsmaterial des Verfahrens nicht nur das erfindungsgemäss vorgesehene Polymergranulat/Polymerpulver mit poröser Oberfläche zu verwenden, sondern ein beliebiges Mischungsverhältnis von porösem Polymergranulat gemäss der Erfindung und herkömmlichem, nicht zerklüfteten Polymermaterial. Es kann also je nach Bedarf ein Ausgangsmaterial verwendet werden, das nur einen gewissen Prozentsatz an zerklüftetem, porösem Polymermaterial enthält.
20

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eignet sich eine Vorrichtung, bestehend aus einer Zuführeinrichtung für das Polymermaterial, einer Zuführeinrichtung für mindestens ein Additiv und einer Strangiessvorrichtung, wobei zwischen der Zuführeinrichtung 3 für das Polymergranulat/Polymerpulver und der Strangiessvorrichtung 2 eine Mischeinrichtung 4 vorgesehen ist, die in eine Zuführeinrichtung 5, 6, 7 für mindestens ein flüssiges Additiv mündet.
25

Anstelle der Mischeinrichtung 4 kann auch ein Einlaufstutzen 18 vorgesehen sein.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgenden Zeichnungen, in denen

Fig. 1: schematisiert eine Vorrichtung gemäss einer ersten Ausführungsform zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens,
30

Fig. 2: schematisiert eine abgewandelte Ausführungsform der Vorrichtung nach Fig. 1,

Fig. 3: die Anordnung von Flüssigkeit und Granulat nach dem Stand der Technik,

Fig. 4: die Anordnung von Flüssigkeit und Polymerkorn nach der Erfindung, und

Fig. 5: die vergrösserte Darstellung eines Polymerkorns der Erfindung im Schnitt wiedergeben.

In Fig. 1 ist schematisch der Aufbau der erfindungsgemässen Extrudier Vorrichtung 1 dargestellt, mit einem Schneckenextruder 2, einem oberhalb des Extruders 2 angeordneten Aufgabetrichter 3 zur Aufnahme des Polymergranulats/Polymerpulvers mit zerklüfteter poröser Oberfläche (vorzugsweise Polyethylen) und einem zwischen dem Aufgabetrichter 3 und dem Extruder 2 angeordneten Mischer 4. In den Mischer 4 mündet ferner eine von der Dosierpumpeneinheit 5 kommende Zuführleitung 6 für die einzuspritzenden flüssigen Additive (speziell eine Silanlösung), die über eine Einspritzdüse 7 in das Innere des Mischers 4 eingebracht werden.
40

Im Inneren des Behälters 4 ist ein Rührgestänge 8 angeordnet, welches über einen Antrieb 9 antreibbar ist. Der Schneckenextruder 2 ist ein zum Kunststoffstrangpressen bekannter Extruder mit einem Schneckengesamtverhältnis von Länge · Durchmesser von etwa 26:1. Dem Schneckenextruder 2 wird das zu verarbeitende Polymerreaktionsgemisch unmittelbar aus dem darüberliegenden Mischer 4 bereits optimal vorgemischt zugegeben.
45

In Fig. 2 ist eine abgewandelte Ausführungsform dargestellt, wonach die aus der Dosierpumpeneinheit 5 über die Zuführleitung 6 geförderten flüssigen Additive direkt in einen unterhalb des Aufgabetrichters 3 angeordneten Einlaufstutzen 18 eingespritzt werden.

In Fig. 3 ist die nach dem Stand der Technik vorliegende Flüssigkeitsverteilung am Polymergranulatkorn 11 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass relativ grosse Granulat Körner 11 mit glatter Oberfläche der Flüssigkeit 12 ausgesetzt sind. Die glatte Oberfläche des Granulats ist nicht geeignet, die Flüssigkeit 12 an sich zu binden, die sich deshalb mehr in den Zwischenräumen zwischen dem Granulat Korn 11 anreichert und weniger die Oberfläche des Granulatkorns benetzt. Auf diese Weise ergeben sich die bekannten, vorstehend beschriebenen Nachteile einer unzureichenden Vermischung und von Konzentrationsunterschieden.
50

In Fig. 4 ist die Anordnung der mit Flüssigkeit 14 benetzten, erfindungsgemäss eingesetzten zerklüfteten Polymerkörner 13 wiedergegeben. Die gegenüber den bisher verwendeten Granulaten wesentlich kleineren Granulat Körner oder Pulverkörner 13 zeigen eine unregelmässige Oberfläche, so dass sich die Flüssigkeit 14 um das Polymerkorn 13 herum in optimaler Weise anreichert und auf diese Weise die Flüssigkeit 14 mit dem Polymerkorn 13 einerseits im Zwischenraum mittransportiert wird und andererseits im Polymerkorn selbst einsickert und sich dort anlagert.
60

Dies wird besonders deutlich in Fig. 5 dargestellt, in der ein Schnitt durch ein Polymerkorn 13 gezeigt ist. Unterhalb der unregelmässig ausgebildeten Oberfläche, d.h. also innerhalb des Polymerkorns 13, bildet die Flüssigkeit eine Flüssigkeitssickergränze 17. Aufgrund dieser Bindung lagert sich die Flüssigkeit
65

sigkeit in optimaler Weise an der Oberfläche 15 an und bildet eine aussenliegende Flüssigkeitsoberfläche 16. Es kommt damit zu einer fein verteilten Anlagerung der Flüssigkeit an das Polymerkorn, die bisher nicht erzielt werden konnte.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird die in den Mischer 4 bzw. in den Einlaufstutzen 18 eingespritzte Flüssigkeit mit dem aus den Aufgabetrichter kommenden Polymergranulat/Polymerpulver mit zerklüfteter, unregelmässig strukturierter und damit vergrösserter Oberfläche vermischt. Es findet eine optimale Flüssigkeitsanlagerung an das Korn statt und das Gemisch wird dann in fein verteilter Form in den Schneckenextruder 2 eingebracht, in den die weitere Verarbeitung unter inniger Durchmischung des gesamten Materials stattfindet.

10 Die aufgrund der Erfindung erzeugte optimale Flüssigkeitsverteilung führt zu einer gleichmässigeren Aufpflropfung bei der Verarbeitung vor der Vernetzungsreaktion. Bei der Aufpflropfreaktion werden zur Vernetzung geeignete Moleküle beispielsweise Silanmoleküle, auf die Polymergrundlage, beispielsweise Polyethylen, aufgepflropft. Durch die erfindungsgemässen Massnahmen kommt es aufgrund der besseren Flüssigkeitsverteilung zu einer homogeneren Aufpflropfreaktion, wodurch die nachfolgende Vernetzung äusserst homogen abläuft, und somit die Qualität des Endproduktes wesentlich verbessert wird.

15 Nachfolgend wird noch je ein Beispiel für eine Silan-Vernetzung bzw. Peroxid-Vernetzung gegeben. Diese Beispiele sind aber nicht als Einschränkungen aufzufassen.

Silan-Vernetzung

20

Ausgangsmaterial:	Spherilene Dichte: 0,926 g/cm ³ MIFI 190°C/2,16 kp = 2,8 g/10 Minuten Schüttdichte: 370 g/l
Flüssigadditiv:	Vinyltrimethoxysilan Dicumyl Peroxid (DI-CUP) Dibutyltin-Dilaurat (DBTDL) Stabilisatoren
Mischung:	98,2% Spherilene 1,8% Flüssigadditiv
Anlage:	Gravimetrische Dosierung für Spherilene und Flüssigadditiv mit Mischer. Extruder mit einer Schneckenlänge von 25 D mit guter Homogenisierung
Verarbeitung:	Temperaturprofil am Extruder 170, 190, 210, 220°C; Temperaturprofil am Werkzeug 220–230°C
Produkt:	Kabel mit Kupfer-Draht
Prüfergebnisse:	Zugfestigkeit nach ISO R 527: 21,4 Mpa Reissdehnung nach ISO R 527: 526% Wärmedehnung nach ICE 811.2-1: 60%/0%

45

50

55

60

65

Peroxid-Vernetzung

5	Ausgangsmaterial:	Spherilene Dichte: 0,926 g/cm ³ MIFI 190°C/2,16 kp = 2,8 g/10 Minuten Schüttdichte: 370 g/l
10	Flüssigadditiv:	t-Butyl-cumyl-peroxid Antioxydant
	Mischung A:	1,0% t-Butyl-cumyl-peroxid 0,6% Antioxydant 98,4% Spherilene
15	Mischung B:	1,2% t-Butyl-cumyl-peroxid 0,6% Antioxydant 98,2% Spherilene
20	Mischung C:	1,5% t-Butyl-cumyl-peroxid 0,6% Antioxydant 97,9% Spherilene
	Anlage:	Brabender/Presse
	Verarbeitung:	10 Minuten auf Brabender bei 140°C 12 Minuten auf Presse bei 120 bar und 190°C
25	Produkt:	Platte
	Prüfergebnisse Mischung A:	Zugfestigkeit nach ISO R 527: 20,3 Mpa; Reissdehnung nach ISO R 527: 566%; Wärmedehnung nach ICE 811.2-1: 125%/15%
30	Prüfergebnisse Mischung B:	Zugfestigkeit nach ISO R 527: 25,2 Mpa; Reissdehnung nach ISO R 527: 562%; Wärmedehnung nach ICE 811.2-1: 45%/0%
35	Prüfergebnisse Mischung C:	Zugfestigkeit nach ISO R 527: 26,0 Mpa; Reissdehnung nach ISO R 527: 575%; Wärmedehnung nach ICE 811.2-1: 25%/0%

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten extrudierten Polymerproduktes, wobei das zu vernetzende Polymer mit flüssigen Additiven durch Extrudieren verarbeitet wird und eine zerklüftete Oberfläche aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymergranulat oder ein Polymerpulver mit poröser Oberfläche eingesetzt wird.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyethylen zur Vernetzung verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymermaterial mit einer Dichte von 0,89 bis 1 g/cm³ und einer Korngrösse von 10 µm bis 2 mm zur Vernetzung verwendet wird.
- 50 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zu vernetzende Polymergranulat oder Polymerpulver mit zerklüfteter poröser Oberfläche über eine Zuführeinrichtung einer Mischzone zugeführt wird, in die mindestens ein flüssiges Additiv zur Vernetzung des Polymeren eingespritzt wird und das Gemisch in einer nachgeordneten Strangiessvorrichtung verarbeitet wird.
- 55 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Polyethylengranulat oder Polyethylenpulver mit zerklüfteter poröser Oberfläche unter Zusatz eines hydrolysierbaren ungesättigten Silans durch eine Silanol-Kondensationsreaktion vernetzt wird.
- 60 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Polyethylengranulat oder Polyethylenpulver mit zerklüfteter poröser Oberfläche unter Zusatz eines Peroxides radikalisch vernetzt wird.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend aus einer Zuführeinrichtung für das Polymergranulat/Polymerpulver, einer Zuführeinrichtung für mindestens ein Additiv und einer Extrudier Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Zuführeinrichtung (3) für das Polymergranulat/Polymerpulver und der Extrudier Vorrichtung (2) eine Mischeinrichtung (4) vorgesehen ist, in die eine Zuführeinrichtung (5, 6, 7) für mindestens ein flüssiges Additiv mündet.
- 65 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischeinrichtung (4) eine Rührereinrichtung (8) angeordnet ist.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend aus einer Zuführeinrichtung für das Polymergranulat/Polymerpulver, einer Zuführeinrichtung für mindestens ein Additiv und einer Extrudier Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Zuführeinrichtung (3) für das Polymergranulat/Polymerpulver und der Extrudier Vorrichtung (2) ein Einlaufstutzen (18) vorgesehen ist, in den eine Zuführeinrichtung (5, 6, 7) für mindestens ein flüssiges Additiv mündet.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrudier Vorrichtung eine Strangiess Vorrichtung ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrudier Vorrichtung ein Schneckenextruder ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

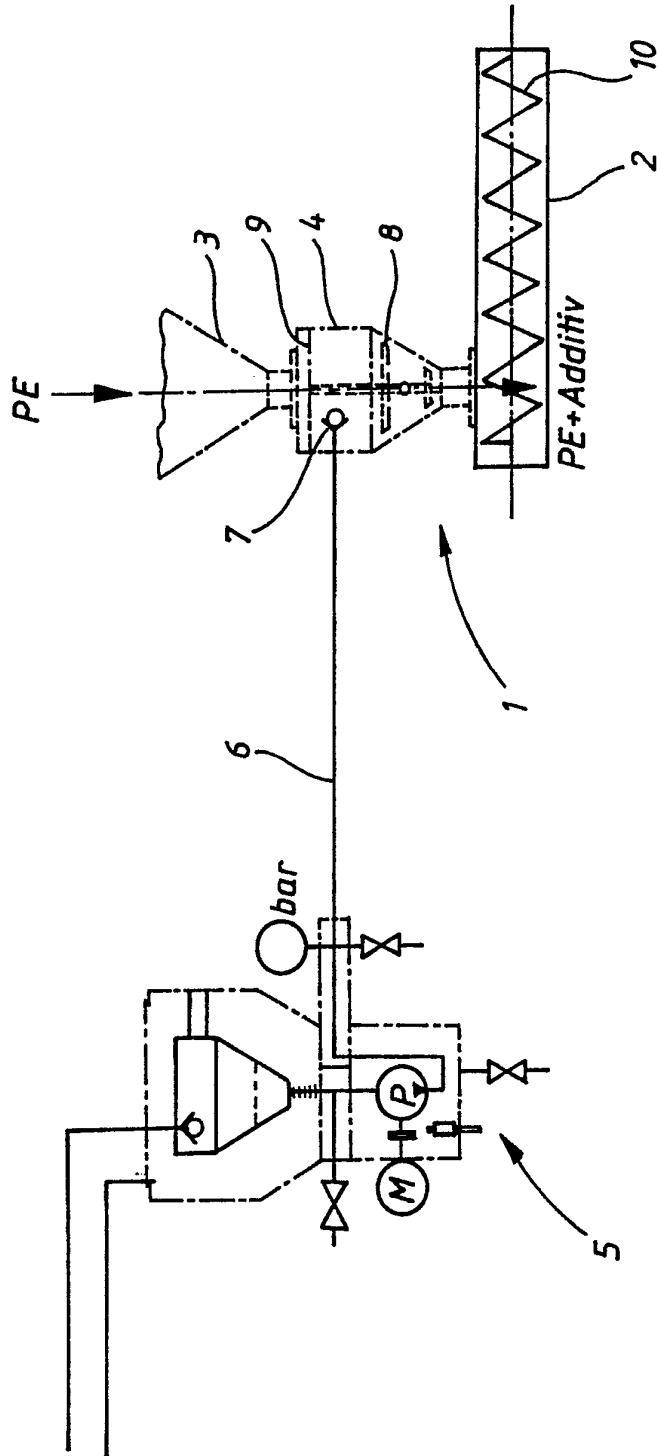


FIG 1

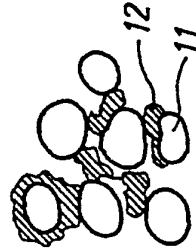
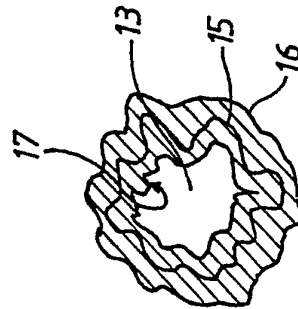
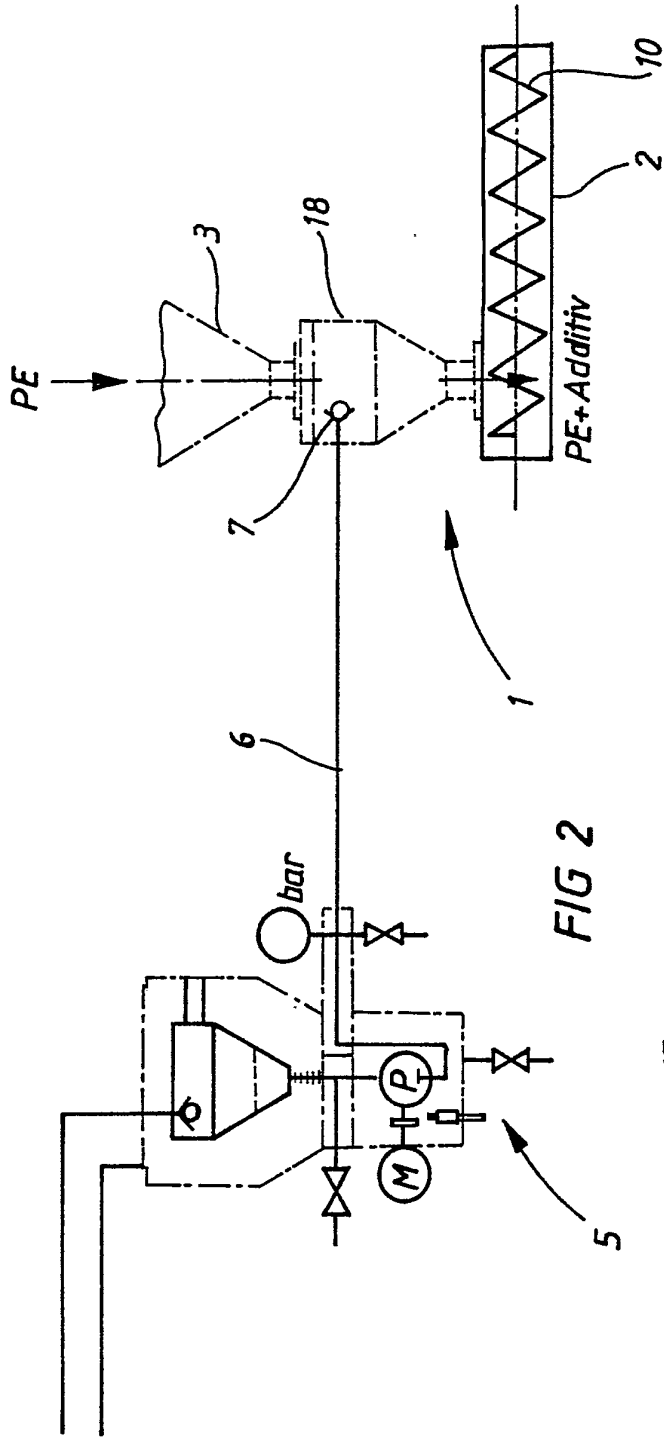


FIG 4

FIG 3

FIG 5