



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 K 3/34
C 08 L 23/04
C 08 L 23/10

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

639 984

⑳ Gesuchsnummer: 7067/79

⑦ Inhaber:
Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt
vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)

㉒ Anmeldungsdatum: 31.07.1979

③ Priorität(en): 01.08.1978 DE 2833675

⑦ Erfinder:
Rudolf Bode, Bad Orb (DE)
Arthur Reisert, Kahl (DE)
Dr. Günther Türk, Hanau 9 (DE)
Dr. Hans Strack, Alzenau (DE)

㉔ Patent erteilt: 15.12.1983

④ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1983

⑦ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤ **Thermoplastische Mischung zur Herstellung von Kunststoff-Folien mit Antiblocking-Eigenschaften.**

⑤ Die Mischung enthält 0,05 - 70 Gew.-% eines pulverförmigen Zeolithen oder Zeolithgemisches. Trotz eines Wassergehaltes der Zeolithe von bis zu 27 % müssen Zeolithe, im Gegensatz zu den bisher verwendeten Antiblocking-Mitteln, vor der Beimischung nicht auf nahezu Wasserfreiheit vorgetrocknet werden. Als thermoplastische Komponente der Mischung können beliebige, für die Folienherstellung geeignete Homo- oder Copolymere oder Mischungen davon verwendet werden. Die Zeolithe zeigen überlegene Dispergierbarkeit, so dass das Vermischen kürzere Zeitdauer erfordert und dadurch die Gefahr des Abbaus der mittleren Teilchengrösse unter Einwirkung von Scherkräften vermieden wird. Ausserdem können Zeolithe in grösserem Mengenanteil beigemischt werden als bisherige Antiblocking-Mittel. Aus der Mischung hergestellte Folien zeigen stippenfreie Oberflächen hoher Güte.

PATENTANSPRÜCHE

1. Thermoplastische Mischung zur Herstellung von Kunststoff-Folien mit Antiblocking-Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 0,05 – 70 Gew.-% eines pulverförmigen Zeolithen oder Zeolithgemisches enthält.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Zeolith A enthält.

3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Zeolith Y enthält.

4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Zeolith X enthält.

5. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Zeolith P enthält.

6. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als pulverförmigen Zeolithen Hydroxysodalith enthält.

Bei der Herstellung von z.B. Schlauchfolien aus thermoplastischen Kunststoffen bzw. Kunststoffmischungen wird eine Schmelze dieser thermoplastischen Mischungen durch eine Ringschlitzdüse zu einem Schlauch extrudiert, dieser aufgeblasen, gekühlt, flachgelegt und aufgewickelt.

Bei der Herstellung von Folien wird es bekanntlich als ein besonders wichtiges Erfordernis angesehen, das Aneinanderhaften (Blocking) der Folien zu verhindern.

So ist gemäss der DE-AS 12 10 177 (UCC) ein Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden, transparenten Polyäthylenfolien bekannt, bei welchem ein fein zerteilter SiO_2 -haltiger Stoff mit einer Teilchengrösse von 0,5 bis 7 Mikrometer in die zu extrudierende Mischung eingeknetet wird, wodurch ein Blocken der Folien verhindert werden kann.

Gemäss dieser DE-AS 12 10 177 können als SiO_2 -haltige Stoffe Diatomeenerde, handelsübliche Kieselsäure und Kieselgele eingesetzt werden, deren Teilchengrössenverteilung innerhalb dieses Bereiches liegt.

Aus der US-PS 4 029 631 (Allied Chemical Corp.) ist es bekannt, in Polyäthylenterephthalate als Antiblocking-Mittel ein amorphes Siliciumdioxid einzumischen.

Aus der DE-AS 12 32 337 (Kurashiki Rayon Comp.) ist es bekannt, bei der Herstellung von Folienbahnen aus Polyäthylalkohol auf die Oberfläche beider Folienbahnen ein das Blocken verhinderndes Pulver, bestehend aus wasserfreier Kieselsäure mit einem Reinheitsgrad von 99,9% und einer Korngrösse von 4 bis 13 Millimikron, aufzustäuben.

Aus der DE-AS 12 47 641 (UCC) ist es bekannt, in thermoplastische Mischungen zur Herstellung von Folien aus Polyäthylen als Füllstoffe Diatomeenerde, handelsübliche Kieselgerden, Silikate, Kieselgele, Kiesel-Tonerde und Asbeste einzukneten.

Die bekanntesten thermoplastischen Mischungen weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie als Antiblocking-Mittel Stoffe enthalten, welche vor ihrem Einkneten in aufwendigen Trocknungsprozessen nahezu wasserfrei gemacht werden müssen, da die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der thermoplastischen Mischung die Bildung von Blasen bei den gegebenen Verarbeitungstemperaturen verursacht.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine thermoplastische Mischung mit einem anorganischen Füllstoff zu finden, welche in einer Kunststoff-Folie einen guten Anti-blocking-Effekt aufweist und deren anorganische Füllstoffkomponente nicht auf einen wasserfreien Zustand getrocknet werden muss.

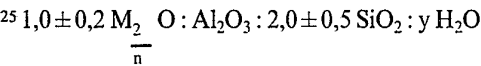
Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Mischung zur Herstellung von Kunststoff-Folien mit Antiblocking-Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 0,05 bis 70 Gew.-% eines pulverförmigen Zeolithen oder eines pulverförmigen Zeolithgemisches enthält.

In einer vorzugsweisen Ausführung der Erfindung kann die thermoplastische Mischung als sogenannte Masterbatche über 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, eines pulverförmigen Zeolithen enthalten. In einer weiteren vorzugsweisen Ausführung kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-%, eines pulverförmigen Zeolithen enthalten.

In einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung kann die thermoplastische Mischung einen pulverförmigen Zeolithen enthalten, dessen Teilchen eine Teilchengrösse von 0,5 bis 20 Mikrometer, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Mikrometer, aufweisen, wobei als Bestimmungsmethode z.B. die Coulter Counter-Methode verwendet werden kann. Diese Teilchengrösse kann durch die Fällungsverfahren der Zeolithsynthese und/oder nachträglich durch Vermahlen erreicht werden.

Der Begriff Zeolith entspricht der Beschreibung nach D.W. Breck, «Zeolite molecular sieves», Wiley Interscience 1974, Seiten 133 bis 180. Die eingesetzten Zeolithe können einen Wassergehalt von bis zu 27% aufweisen.

Als pulverförmigen Zeolithen kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung einen Zeolithen des Typs A enthalten. Der Zeolith A weist die Formel



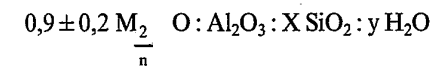
auf, wobei M ein Metallkation, wie z.B. Natrium- oder Kalium-Kation, n seine Wertigkeit und y ein Wert bis zu 5 bedeuten.

Vorzugsweise kann die thermoplastische Mischung einen Zeolithen des Typs A enthalten, welcher nach Verfahren gemäss DE-AS 23 33 068, DE-AS 24 47 021, DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 51 485, DE-OS 26 51 446, DE-OS 26 51 436, DEOS 26 51 419, DE-OS 26 51 420 und/oder DE-OS 26 51 437 hergestellt werden kann. Der eingesetzte Zeolith A kann auch nach anderen bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. gemäss DE-PS 1 038 017 oder DE-AS 16 67 620.

Vorzugsweise kann der eingesetzte Zeolith A die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

Kornverteilung:	Anteil < 15 Mikrometer:	99–100 Gew.-%
(Coulter-Counter)	< 10 Mikrometer:	95– 99 Gew.-%
	< 1 Mikrometer:	< 5 Gew.-%
Glühverlust nach DIN 55 921:		< 24%

Weiterhin kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung als pulverförmigen Zeolithen einen Zeolithen des Typs Y der Formel



enthalten, wobei M ein Metallkation, wie z.B. Natrium- oder Kaliumkation, n seine Wertigkeit, x einen Wert grösser als 3 und y einen Wert bis 9 bedeuten.

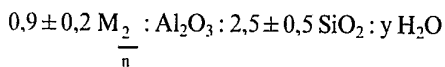
Der eingesetzte Zeolith Y kann die folgenden physikalische-chemischen Kenndaten aufweisen:

Glühverlust nach DIN 55 921	< 27%
Kornverteilung (Coulter-Counter):	
Anteil < 15 Mikrometer:	96–100 Gew.-%
< 10 Mikrometer:	85– 99 Gew.-%
< 1 Mikrometer:	< 20 Gew.-%

Dieses zeolithische Molekularsiebpulver kann beispiels-

weise gemäss DE-AS 10 98 929, DE-AS 12 03 239 oder DE-AS 12 63 056 hergestellt werden.

Weiterhin kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung als pulverförmigen Zeolithen einen Zeolithen des Typs X der Formel



enthalten, wobei M eine Metallkation, z.B. Natrium- oder Kaliumkation, n seine Wertigkeit und y einen Wert bis zu 8 bedeuten.

Dieser pulverförmige Zeolith kann nach DE-PS 1 038 016, DE-PS 1 138 383 oder DE-OS 20 28 163 hergestellt werden.

Der eingesetzte Zeolith X kann die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

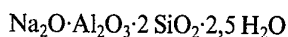
Glühverlust (DIN 55 921)	< 27 Gew.-%
Korngrößenverteilung (Coulter-Counter):	
Anteil < 15 Mikrometer:	96–100 Gew.-%
< 10 Mikrometer:	85– 99 Gew.-%
< 1 Mikrometer:	20 Gew.-%

Vorzugsweise kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung als pulverförmigen Zeolithen einen Zeolithen des Typs P enthalten. Die Bezeichnung Zeolith P ist synonym mit der Bezeichnung synthetischer Phillipsit und Zeolith B. Beispielsweise kann man den Zeolithen P nach dem Verfahren gemäss der FR-PS 1 213 628 (Bayer AG) herstellen.

Der eingesetzte Zeolith P kann die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Glühverlust (DIN 55 921)	< 15 Gew.-%
Korngrößenverteilung (Coulter-Counter):	
Anteil < 15 Mikrometer:	99–100 Gew.-%
< 10 Mikrometer:	97– 99 Gew.-%
< 1 Mikrometer:	20 Gew.-%

Die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung kann weiterhin als pulverförmigen Zeolithen Hydroxysodalith der Formel



enthalten. Hydroxysodalith kann beispielsweise aus Zeolith A durch Kochen in wässriger Natronlauge hergestellt werden (vgl. D.W. Breck «Zeolite molecular sieves», Seite 275 (1974), Wiley Interscience Publication).

Der eingesetzte Hydroxysodalith kann die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Glühverlust (DIN 55 921)	15 Gew.-%
Korngrößenverteilung (Coulter-Counter):	
Anteil < 15 Mikrometer:	99–100 Gew.-%
< 10 Mikrometer:	90–99 Gew.-%
< 1 Mikrometer:	10 Gew.-%

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung ein Gemisch aus den angegebenen Zeolithen enthalten. Diese Gemische können sowohl durch Mischen der reinen Zeolithe als auch durch direkte Synthese mittels des Fällverfahrens hergestellt werden. Gemische, welche direkt hergestellt werden können, können Gemische der Zeolithe A und P, der Zeolithe A und X, der Zeolithe A und Hydroxysodalith, der Zeolithe P und X oder der Zeolithe P und Y sein. In einer vorzugsweisen Ausführung können die thermoplastischen Mischungen ein

Gemisch von Zeolith X und Zeolith P im Gewichtsverhältnis 80 bis 5 zu 20 bis 95 enthalten.

Ein derartiges Gemisch kann beispielsweise gemäss DE-OS 20 28 163, Seite 15, Tabelle 3, Beispiel 3 mittels eines Fällverfahrens hergestellt werden.

Die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung kann Polyäthylen mit den folgenden Kenndaten enthalten:

Dichte:	0,90 bis 0,95 g/cm ³
10 Schmelzindex:	3–25 g/10 min bei 190 °C und 2,15 kp Last

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung als Kunststoff Polymerisate oder Polykondensate, wie z.B. Terephthalsäureglykolester, enthalten.

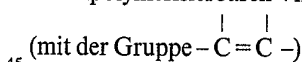
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die thermoplastische Mischung Polypropylen enthalten. Dieses ist im allgemeinen durch eine Dichte von mehr als 0,900 g/cm³ und normalerweise durch eine solche zwischen 0,915 und 0,960 g/cm³ gekennzeichnet. Die für die erfindungsgemässe Mischung geeigneten Polypropylene besitzen einen Schmelzindex von 0,1 bis 60 g/10 min, vorzugsweise 1,2 bis 7,0 g/10 min (bei 230 °C und 5,0 kg Last).

Es können jedoch auch Mischungen aus Polyäthylenen in der erfindungsgemässen Mischung verwendet werden, und in solchen Mischungen können auch Polyäthylenwachse verwendet werden.

Sowohl die Polyäthylene als auch Propylen können übliche Zusatzstoffe, die normalerweise einverleibt werden, um die Thermoplaste gegen Hitze, Luftsauerstoff und Beeinträchtigung durch Licht widerstandsfähig zu machen, enthalten. Stabilisatoren dieser Art sind unter anderem Russ, 2,2 Thio-bis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), Dilaurylthiodipropionat wie auch verschiedene andere bekannte Amin- und Phenol-Stabilisatoren.

Die erfindungsgemässe thermoplastische Mischung kann Mischpolymerisate aus Äthylen und einem mischpolymerisierbaren Vinylmonomeren enthalten.

Geeignete Mischpolymerisate aus Äthylen und einem mischpolymerisierbaren Vinylmonomeren



enthalten als Vinylmonomeres, z.B. Vinylarylverbindungen, wie Styrol, Methyloxystyrol, p-Methoxystyrol, m-Methoxystyrol, o-Nitrostyrol, m-Nitrostyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Phenylstyrol, o-Phenylstyrol, m-Phenylstyrol und Vinylnaphthalin; Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylfluorid; Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylchloroacetat, Vinylchloropropionat, Vinylbenzozat und Vinylchlorbenzozat; Acryl- und α -Alkylacrylsäuren, deren Alkylester, deren Amide und deren Nitrile, wie Acrylsäure, Chloracrylsäure, Methacrylsäure, Äthacrylsäure, Methylacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, n-Decylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Methyläthacrylat, Äthyläthacrylat, Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, Acrylnitril, Chloracrylnitril, Methacrylnitril und Äthacrylnitril; Alkylester von Malein- und Fumarsäure, wie Dimethylmaleat und Diäthylmaleat; Vinylalkyläther, Vinylisobutyläther, 2-Chloräthylvinyläther, Methylvinylketon, Äthylvinylketon und Isobutylvinylketon, ebenso Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyrrolidon, Methyläthylvinylacetamid, Äthylmethylenmalonat und Propylen.

Vorzugsweise verwendete Mischpolymerisate sind Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat (EVA) sowie Äthylen und Propylen (EPDM).

Die für die beschriebene Mischung geeigneten Füllstoffe besitzen beispielsweise eine Teilchengröße von 0,5 bis 20 Mikrometer. Vorzugsweise soll die Teilchengröße des Füllstoffes 0,5 bis 10 Mikrometer betragen. Diese Teilchengröße führt zu stippenfreien Oberflächen mit gutem Antiblocking-Verhalten.

Weitere übliche Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Farbstoffe, kann die erfindungsgemäße Mischung ebenfalls enthalten.

Aus der erfindungsgemässen thermoplastischen Mischung können Kunststoff-Folien hergestellt werden, indem man die einzelnen Bestandteile in einer Mischvorrichtung, z.B. in einem Innenmischer vom Typ «Banbury», bei geeigneter Temperatur miteinander vermischt. Anschliessend kann die so erhaltene thermoplastische Mischung durch weitere Zugabe von Kunststoff auf einen Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-% an pulverförmigen Zeolithen, gegebenenfalls in derselben Mischvorrichtung, verdünnt und z.B. mittels einer Extruder-Blasvorrichtung bei geeigneter Temperatur zu dünnen Folien verblasen werden.

Die erfindungsgemäße Mischung weist den Vorteil auf, dass sie als Antiblockingmittel einen pulverförmigen Zeolithen enthält, welcher trotz eines Wassergehaltes von bis zu 27 Gew.-% bei der Herstellung der thermoplastischen Mischung auch bei Temperaturen von mehr als 170 °C keine störenden Gasblasen durch freierwirdenden Wasserdampf in der thermoplastischen Mischung bildet. Diese Eigenschaft macht die Zeolithe den Kieselgelen und Fällungskieselsäuren überlegen, deren physikalisch gebundenes Wasser bei 105 °C entweicht und die deshalb vorher auf einen sehr niedrigen Wassergehalt getrocknet und vor Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch eine Spezialverpackung geschützt werden müssen. Im Vergleich zu 35 Diatomeenerden betrifft diese Überlegenheit lediglich die Tatsache der Vortrocknung und weniger den Gesichtspunkt der Spezialverpackung.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Mischung kann weiterhin einen Gehalt von bis zu 70 Gew.-% des zeolithischen Antiblockingmittels aufweisen, wodurch sich die Raum-Zeitausbeute der teuren Knetanlage besser ausnutzen und der Herstellprozess der Antiblockingmittel-Masterbatche wesentlich wirtschaftlicher gestalten lässt. Während sich die Produkte des Standes der Technik, z.B. wie Kieselgele und Fällungskieselsäuren, aufgrund ihrer höheren Verdickungswirkung in der thermoplastischen Mischung bis maximal 25–30 Gew.-% einarbeiten lassen, sind mit Diatomeenerden immerhin Füllungsgrade bis zu 50 Gew.-% zu erzielen. In diesem wichtigen Punkt zeigt sich somit, dass die erfindungsgemäße Mischung den Mischungen, die Kieselgele und Fällungskieselsäuren enthalten, deutlich und solchen, die Diatomeenerden enthalten, etwas überlegen ist.

Bei der Beurteilung der Effizienz eines Antiblockingmittels spielt die Dispergierbarkeit desselben in der thermoplastischen Mischung eine entscheidende Rolle. Hierbei zeigt sich die Überlegenheit der Zeolithe als Antiblockingmittel-Komponente der erfindungsgemässen thermoplastischen Mischung. Wegen der hervorragenden Dispergierbarkeit der zeolithischen Antiblockingmittel wird nicht nur die Knetdauer der thermoplastischen Mischung erheblich gekürzt und damit die Raum-Zeitausbeute des Knetvorganges erhöht, sondern es wird auch die Gefahr unterbunden, dass die Antiblockingmittel-Aggregate unter der Einwirkung von Scherkräften des Dispergiergerätes abgebaut werden, was zu einer Verschiebung der mittleren Teilchengröße führt, womit eine Abnahme der Antiblockingwirkung einhergeht.

Entsprechend der Kornstruktur und Freiheit an Groban-

teilen des eingesetzten pulverförmigen Zeolithen entwickelt dieser in der Mischung im Vergleich zu den Produkten des Standes der Technik eine sehr geringe Abrasivität, wodurch der Knetter bei der Herstellung der thermoplastischen Mischung geschont wird. Dies gilt insbesondere im Vergleich zu den Diatomeenerden, welche als Folge ihres Gehaltes an Quarz eine relativ hohe Abrasivität aufweisen.

Der einsetzbare Zeolith A wurde in umfangreichen inhalationstoxikologischen und toxikologischen Untersuchungen 10 als toxikologisch unbedenklich eingestuft. Obwohl diese Aussage auch für Kieselgele und Fällungskieselsäuren gilt, sind im Gegensatz dazu für die bis zu einigen Prozenten Quarz enthaltenden Diatomeenerden verschärfte Schutzmassnahmen für das Bedienungspersonal bei der Verarbeitung einzuhalten 15 (MAK-Wert bei 4 mg/Nm³).

Die Feinteiligkeit und Kornverteilung der eingesetzten Zeolithe gewährleistet neben der guten Dispergierbarkeit die Stippenfreiheit und hohe Güte der Oberfläche der Folien. Eine derartig gute Oberflächenstruktur wird von keinem Pro- 20 dukt des Standes der Technik erreicht.

Bei der Verarbeitung im Knetter neigt ein zeolithisches Molekularsiebpulver aufgrund seines hohen Wassergehaltes von bis zu 27 Gew.-% weniger zum Stauben, wodurch die Ar- 25beitsbedingungen der Umweltschutzbestimmungen entsprechend leicht eingehalten werden können.

Überraschenderweise zeigte sich, dass die erfindungsgemäße thermoplastische Mischung bzw. die daraus gefertigten Folien nahezu keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen.

Ausführungsformen der erfindungsgemässen thermoplastischen Mischung werden anhand der folgenden Beispiele 30 näher erläutert und beschrieben. Prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

Verwendete Polyäthylenmarken

	für Konzentrat	für Folie
«LUPOLEN»- Marke	1800 S	3010 K
40 Dichte [g/cm ³]	0,915–0,918	0,932–0,939
MFI* [g/10 min]	17–22	3,4–4,6

*) bei 190 °C und 2,16 kg Last (DIN 53 735)

45 Konzentratherstellung

Auf einem Mischwalzwerk der Firma Schwabenthan (Walzendimension 200 × 400 mm) werden bei einer Temperatur von 130 °C und Walzgeschwindigkeiten von 15 bzw. 18 U/min 250 g «LUPOLEN» 1800 S innerhalb von 5 Minuten 50 geschmolzen. Nachdem sich ein glattlaufendes Walzenfell ergeben hat, werden in weiteren 5 Minuten 250 g Zeolith A in 2 Portionen zugemischt, wobei nach der 1. Portion Zeolith A das Walzenfell zu einer Puppe gerollt und gestürzt wird. Anschliessend wird die Mischung unter 5maligem Stürzen 3 Minuten lang dispergiert und zu einem etwa 2 mm dicken Fell ausgezogen. Die Zerkleinerung des Walzenfelles mit einem Gehalt von 50% Antiblockingmittel zu Hackgranulat erfolgt auf einer Schneidmühle über ein 6-mm-Sieb.

60 Folienherstellung

Durch einfaches Vermischen der Granulate werden 8 g Konzentrat mit 3992 g «LUPOLEN» 3010 K, entsprechend 0,1% Antiblockingmittel, verdünnt. Die Folienherstellung wird auf einem Extruder mit einer Schnecke von 45 mm 65 Durchmesser und einem Düsendurchmesser von 100 mm vorgenommen. Bei einer Düsentemperatur von 170 °C wird eine Folie von etwa 250 mm flachgelegter Breite von 0,04 mm Dicke hergestellt.

Prüfungen

Prüfungen am Konzentrat

Über die durch die Antiblockingmittel verursachte Änderung des rheologischen Verhaltens der Polymerschmelzen gibt der Schmelzindex MFI Auskunft. Die Messung erfolgt nach DIN 53 735. Als Prüfbedingung wurde eine Temperatur von 190 °C und eine Belastung von 5 kg gewählt. Es wird angestrebt, dass der Schmelzindex des Konzentrates in der gleichen Grössenordnung oder höher als der Schmelzindex des für die Folienherstellung eingesetzten LDPE (im vorliegenden Beispiel 11 g/10 min bei einer erhöhten Prüflast von 5 kg anstatt 2,16 kg) liegt.

Prüfungen an den Folien

Unter Blocking versteht man die Eigenschaft zweier sich gleichmässig berührender Folien, sich nur unter Aufwendung mehr oder weniger Kraft wieder trennen zu lassen. Die Messung kann in einem Schälversuch durch Messung der zum Auseinanderziehen erforderlichen Kraft erfolgen. Ein weiteres Mass für die Blockingeigenschaften ist der Gleitreibungskoeffizient. Diese Grösse ist genau genommen ein Mass für die Verschieblichkeit zweier sich berührender Folien, liefert aber brauchbare Masszahlen im Vergleich zu Trennversuchen von Hand.

Der Schälversuch wird in Anlehnung an ASTM-D 1893 durchgeführt. Dazu werden Folienpaare von der Grösse 250 × 120 mm zusammgelegt, mit 20 g/cm² belastet und bei 60 °C 24 h lang gelagert. Mit Hilfe der in der ASTM-D 1893 beschriebenen Vorrichtung werden die Folien anschliessend getrennt, indem sie über einen Stab gezogen werden, der sich zwischen die sich berührenden Flächen schiebt. Die dazu benötigte Kraft wird als Blocking-Kraft bezeichnet und in Gramm gemessen.

Eine Messung des Gleitreibungskoeffizienten wird in Anlehnung an DIN 53 375 vorgenommen. Dazu wird ein Folienstreifen von 200 × 300 mm auf eine Glasplatte aufgespannt, ein weiteres Folienstück von 50 × 50 mm aufgelegt, belastet und mit einem Vorschub von 100 mm/min abgezogen. Als Belastungsgewicht dient ein Metallzylinder mit einer Andruckfläche von 10 cm² und einem Gewicht von 200 g. Der Reibungskoeffizient ergibt sich aus der Division von Zugkraft/Anpresskraft.

Prüfergebnisse

Tabelle 1

	Schmelzindex MFI*)	Blockingkraft	Gleitreibungskoeffizient
	g/10 min	g	μ
Konzentrat «LUPOLEN» 3010 K	16	–	–
Folie ohne Zusatz	11	35	1,3
Folie mit 0,1% Zeolith A		0	0,7

*) gemessen bei 190 °C und 5 kg Last

Die ermittelten Ergebnisse lassen erkennen, dass der Zeolith A die Blocking-Kraft völlig aufhebt und den Gleitreibungskoeffizienten beträchtlich verringert.

Beispiel 2

Probenherstellung

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsmethode werden die Zeolithe A und P mit der Fällungskieselsäure FK 310 und dem Kieselgel «Syloid» 244 verglichen. Hierzu werden zunächst Konzentrate mit je 20% der genannten Produkte

hergestellt. Die Verringerung der Konzentration erfolgte mit Rücksicht auf die Vergleichsprodukte. Zur Folienherstellung wird anstelle von «LUPOLEN» 3010 K das LDPE «LUPOLEN» 2430 H verwendet.

	«LUPOLEN» 2430 H
Dichte g/cm ³	0,923–0,925
MFI*) g/10 min	1,6–2,2

*) bei 190 °C und 2,16 kg Last

Prüfergebnisse

Tabelle 2

	Konzentrat	Folien		
Anti-blocking-Mittel	Konzentration [%]	MFI*) [g/10 min]	Konzentration [%]	Gleitreibungskoeffizient
ohne Zeolith P	–	**)	–	1,3
Zeolith P	20	48	0,1	0,7
Zeolith A	20	43	0,1	0,6
FK 310	20	12	0,1	0,5
«Syloid» 244	20	2,5	0,1	0,6

*) gemessen bei 190 °C und 5 kg Last

** «LUPOLEN» 2430 H : MFI = 6 [g/10 min]

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Messwerte zeigen, dass auch bei diesem LDPE sehr gute Antiblockingeigenschaften durch Einsatz der Zeolithe erhalten werden. Die Zahlen für die Schmelzindices der Konzentrate lassen ausserdem das stark verbesserte Fließverhalten im Vergleich zur Fällungskieselsäure FK 310 und besonders zum Kieselgel «Syloid» 244 erkennen.

Beispiel 3

Probenherstellung

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise werden Konzentrate mit je 30% folgender Produkte hergestellt.

Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X, Zeolith Y, Hydroxysodalith, Diatomeenerde «Celite Superfloss», Fällungskieselsäure FK 310, Kieselgel «Syloid» 385.

Prüfergebnisse

Tabelle 3

	Konzentrat	Folie		
Antiblocking-Mittel	Konzentration [%]	MFI*) [g/10 min]	Konzentration [%]	Gleitreibungskoeffizient
ohne	–	**)	–	1,0
Zeolith A	30	34	–	–
do.	–	–	0,1	0,5
do.	–	–	1,0	0,4
Zeolith P	30	35	–	–
do.	–	–	0,1	0,65
do.	–	–	1,0	0,5
Zeolith X	30	24	–	–
do.	–	–	0,1	0,55
do.	–	–	1,0	0,45
Zeolith Y	30	32	–	–
do.	–	–	0,1	0,7
do.	–	–	1,0	0,45
Hydroxysodalith	30	31	–	–
do.	–	–	0,1	0,5

Antiblocking- mittel	Konzentrat		Folie		Gleitrei- bungskoeffi- zient
	Konzen- tration [%]	MFI*) [g/10 min]	Konzen- tration [%]		
do.		–	1,0		0,4
«Celite Superfloss»	30	20			–
do.		–	0,1		0,6
do.		–	1,0		0,5
FK 310	30	1,8			–
do.		–	0,1		0,5
do.		–	1,0		0,4
«Syloid» 385	30	2,0			–
do.		–	0,1		0,5
do.		–	1,0		0,4

*) gemessen bei 190 °C und 5 kg Last

**) «LUPOLEN» 2430 H : MFI = 6 g/10 min

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse zeigen wiederum die sehr gute Wirksamkeit der beanspruchten Produkte als Antiblockingmittel und das vorteilhafte Verhalten in Hinsicht auf geringe Schmelzviskosität (geringe Verdickungswirkung)

Beispiel 4

Probenherstellung

Zur Ermittlung des höchstmöglichen Füllungsgrades werden Konzentrate von 20 bis 70% der Produkte Zeolith A, Fällungs-kieselsäure FK 310, Kieselgel, «Syloid» 385 und Diatomeenerde «Celite Superfloss» hergestellt.

Tabelle 4

MFI*) [g/10 min]	Zeolith A	FK 310	«Syloid» 385	«Celite Superfloss»
20	43	10	11	35
30	34	1,8	2,0	20
40	25	<0,1	<0,1	11,5
50	16			6,5
60	7,5			2,3
70	1,7			0,1

*) gemessen bei 190 °C und 5 kg Last

In Tabelle 4 ist deutlich die Überlegenheit von Zeolith A gegenüber den Vergleichsprodukten festzustellen.

Zur Antiblocking-Ausrüstung von Polyäthylen mit einem MFI von 6 [g/10 min] (z.B. «LUPOLEN» 2430 H) ergeben sich also aus Tabelle 4 folgende Grenzkonzentrationen für das Antiblockingmittel im Konzentrat:

Antiblockingmittel	Grenzkonzentration %
Zeolith A	60
FK 310	20–30
«Syloid» 385	20–30
«Celite Superfloss»	50

Die in den Beispielen verwendete Kieselsäure FK 310 ist eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

Trocknungsverlust nach DIN 55 921:	2,5 Gew.-%
⁵ Glühverlust nach DIN 55 921:	5,0 Gew.-%
pH-Wert nach DIN 53 200:	7
Stampfdichte nach DIN 53 194:	110 g/l
Mittlere Agglomeratteilchengrösse:	3 Mikrometer

¹⁰ Das in den Beispielen vergleichsweise verwendete Kieselgel «Syloid» 385 weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

¹⁵ Teilchengrösse:	5 Mikrometer
BET-Oberfläche:	400 m ² /g
Schüttgewicht:	15 kg/100 l
Glühverlust:	6%
pH-Wert:	3

²⁰ Das in den Beispielen verwendete Kieselgel «Syloid» 244 weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

Teilchengrösse:	4 Mikrometer
²⁵ BET-Oberfläche:	300 m ² /g
Schüttgewicht:	10 kg/100 l
Glühverlust:	7%
pH-Wert:	7

³⁰ Der in den Beispielen eingesetzte Zeolith A kann gemäss DE-OS 26 51 436 hergestellt werden.

Der in den Beispielen eingesetzte Zeolith X kann gemäss DE-PS 1 038 016 hergestellt und anschliessend in einer Stiftmühle gemahlen werden.

³⁵ Der in den Beispielen eingesetzte Zeolith Y kann gemäss DE-PS 1 098 929 hergestellt und anschliessend in einer Stiftmühle vermahlen werden.

Der in den Beispielen eingesetzte Zeolith P kann gemäss FR-PS 1 213 628 hergestellt werden.

⁴⁰ Der in den Beispielen eingesetzte Hydroxysodalith kann aus einem Zeolithen A gemäss DE-OS 24 47 021 durch dreitägiges Kochen mit NaOH (20%ig) hergestellt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und auf einer Stiftmühle vermahlen werden.

⁴⁵ Die Korngrößenverteilung der eingesetzten Zeolithe, ermittelt mittels Coulter-Counter, ist in den Figuren 1 bis 5 der Zeichnungen aufgezeigt.

Figur 1 zeigt die Korngrößenverteilung des in Beispiel 2 und 3 eingesetzten Zeolithen P

Figur 2 zeigt die Korngrößenverteilung des in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 eingesetzten Zeolithen A

Figur 3 zeigt die Korngrößenverteilung des in dem Beispiel 3 eingesetzten Zeolithen X

⁵⁰ Figur 4 zeigt die Korngrößenverteilung des in Beispiel 4 eingesetzten Zeolithen Y

Figur 5 zeigt die Korngrößenverteilung des in Beispiel 4 eingesetzten Hydroxysodaliths.

KORNGRÖSSENVERTEILUNG

(COULTER COUNTER)

ZEOLITH P

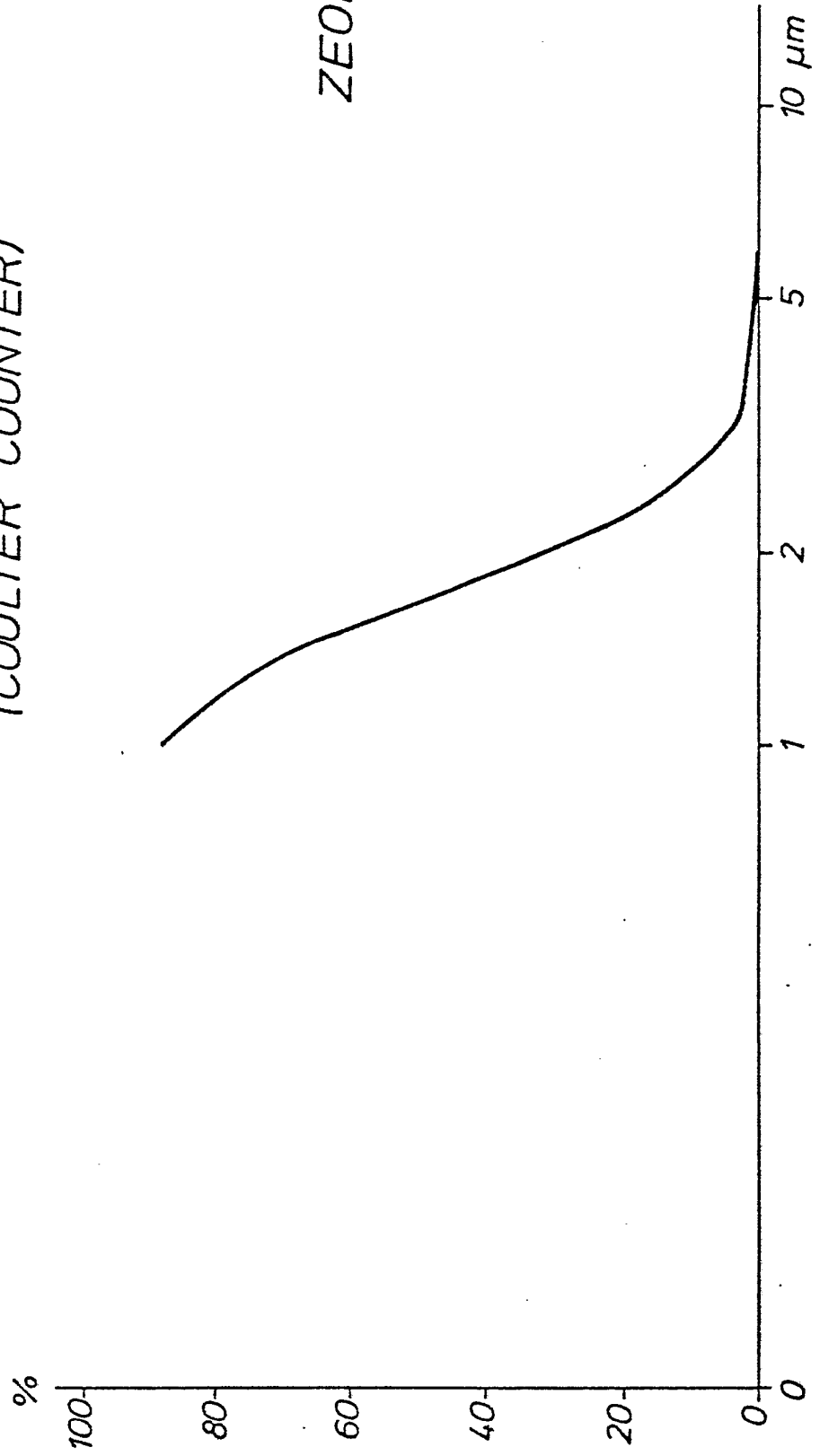


Fig. 1

KORNGRÖSSENVERTEILUNG

(COULTER COUNTER)

ZEOLITH A

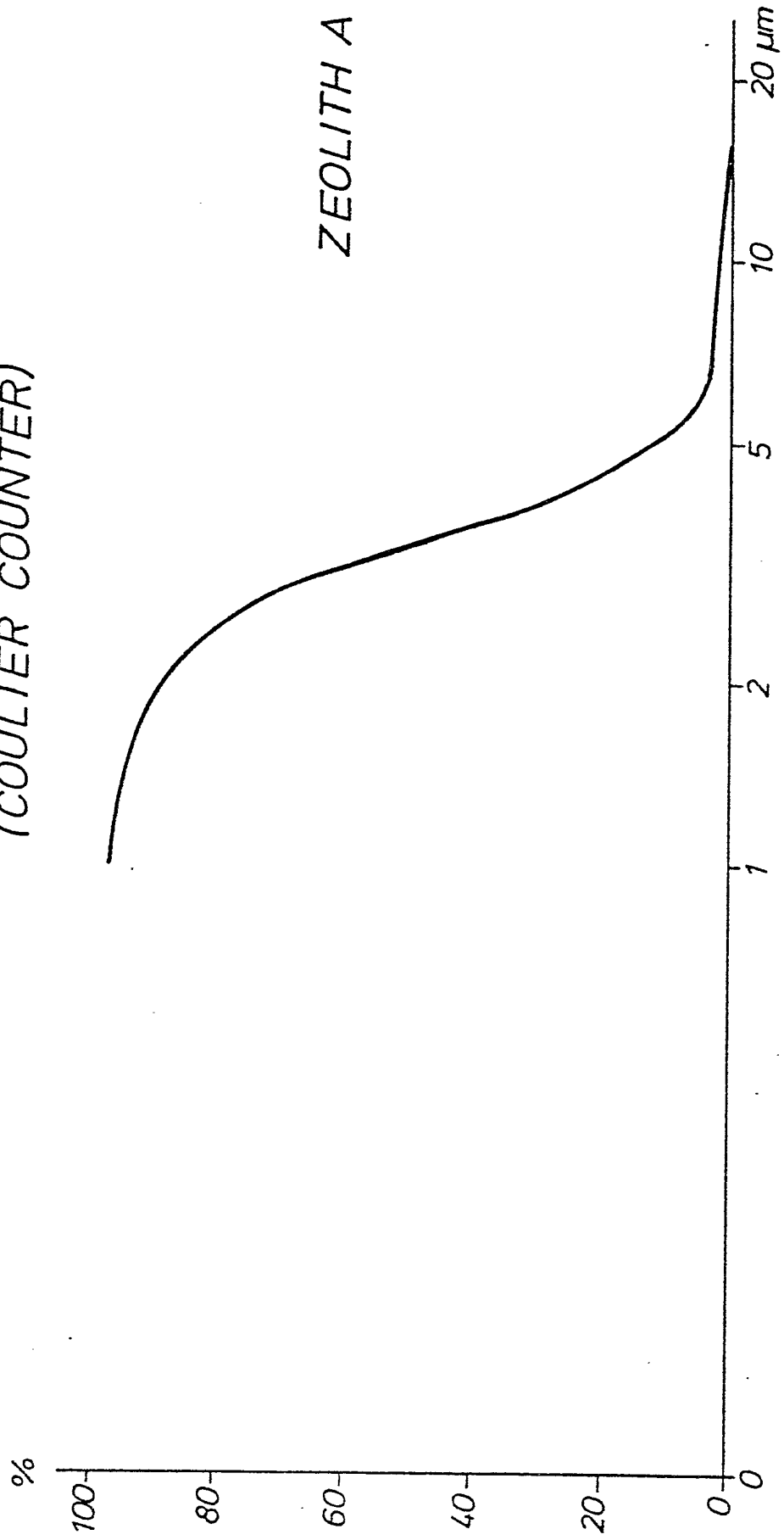


Fig. 2

KORNGRÖSSENVERTEILUNG

(COULTER COUNTER)

ZEOLITH X

639 984
5 Blätter Nr. 3

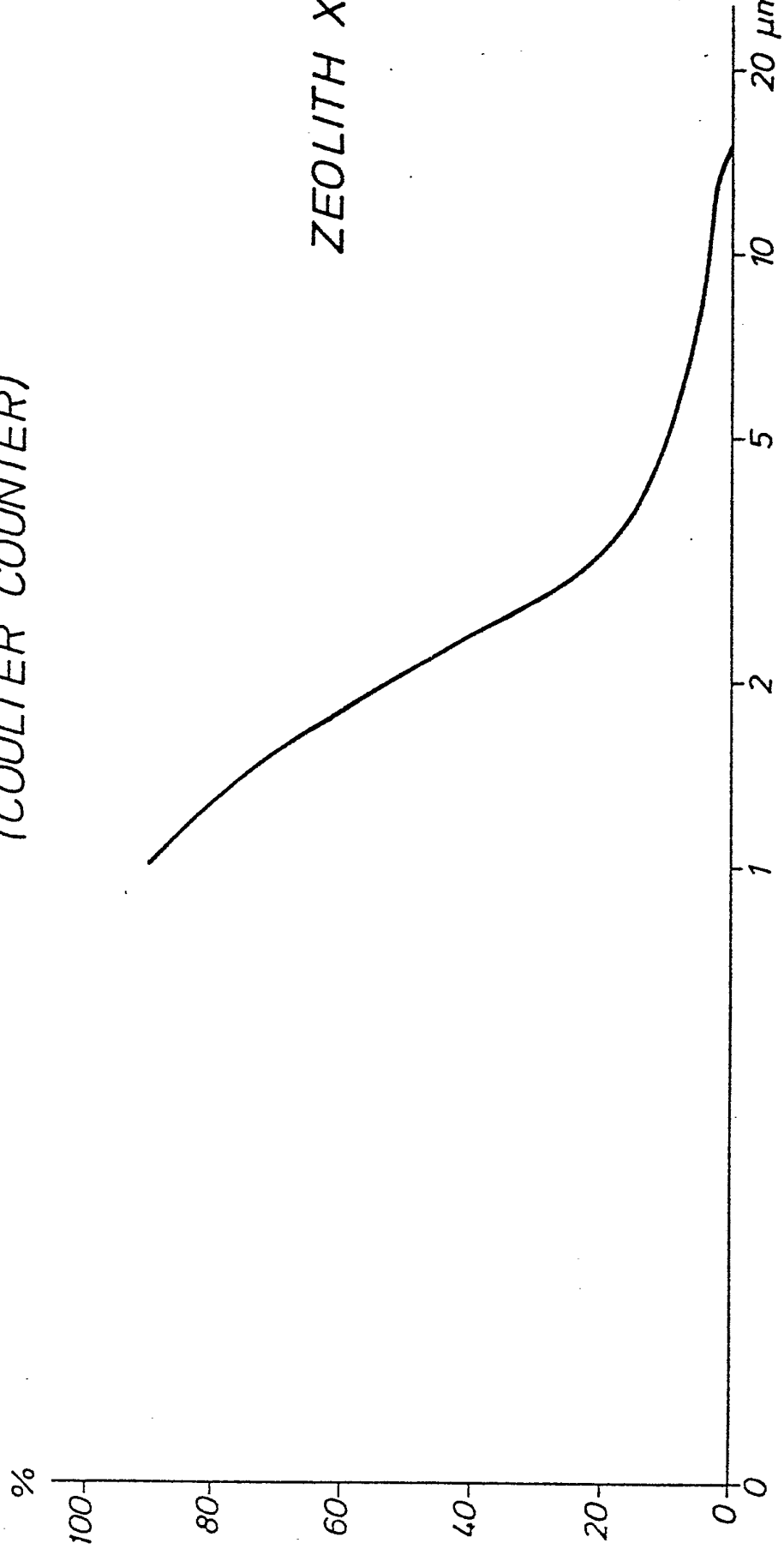


Fig. 3

KORNGRÖSSENVERTEILUNG

(COULTER COUNTER)

ZEOLITH Y

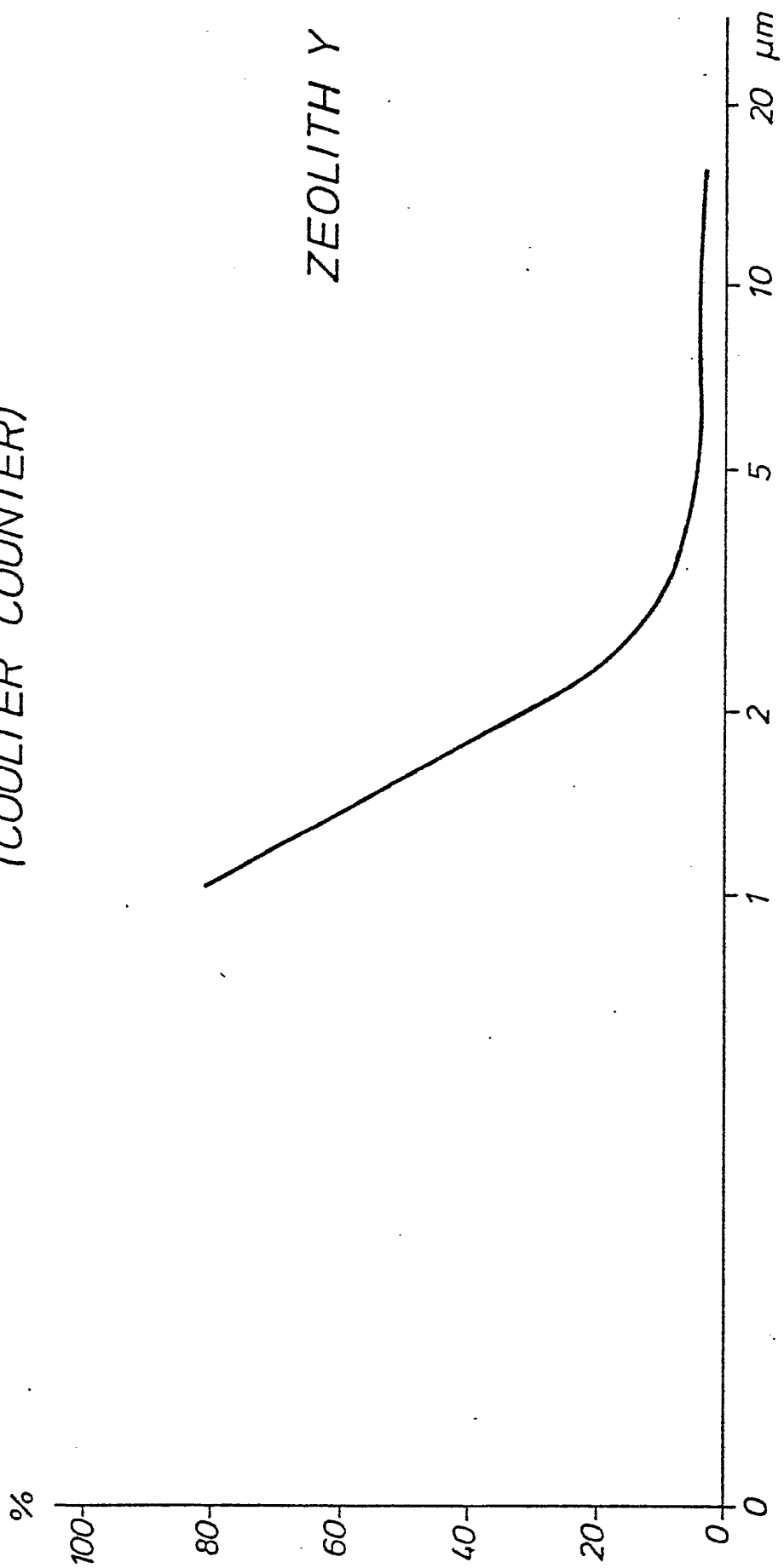


Fig.4

KORNGRÖSSENVERTEILUNG

(COULTER COUNTER)

ZEOLITH HS

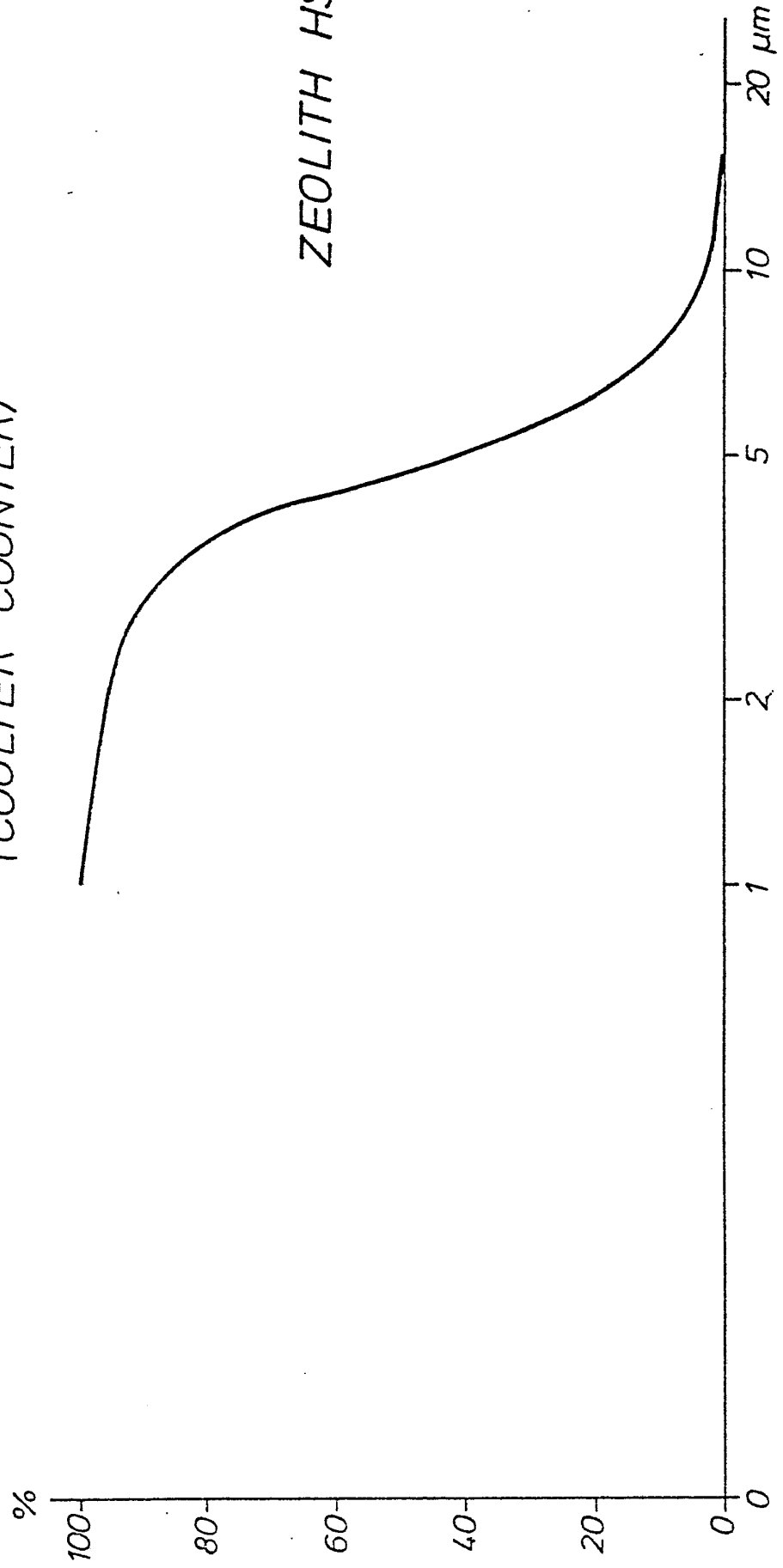


Fig.5