



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 24 466 T2** 2004.07.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 997 491 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 24 466.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 200 343.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.04.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 3/38**

**C08L 23/00, C08L 27/12, B29C 67/24,
B29C 47/00**

(30) Unionspriorität:

632376 10.04.1996 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Buckmaster, Marlin D, Vienna, US; Randa,
Stuart, K, Wilmington-DE 19803, US**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsextrusion**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zusatzmitteln zur Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit eines thermoplastischen Polymers.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] US-A-2991508 offenbart die Extrusion von glattflächigen Artikeln, wie z. B. Folie und Drahtbeschichtungen, aus thermoplastischem Polymer. Wenn die Extrusionsgeschwindigkeit ansteigt und die kritische Extrusionsgeschwindigkeit erreicht, wird die Oberfläche des Extrudats rau. Mit weiter ansteigender Extrusionsgeschwindigkeit wird die Superschergeschwindigkeit erreicht, bei der die Extrudatoberfläche wieder glatt wird. Mit weiter ansteigender Extrusionsgeschwindigkeit wird die Extrudatoberfläche wieder rau, und dieser Zustand stellt die maximale Extrusionsgeschwindigkeit (Schergeschwindigkeit) für das Polymer dar. Gewöhnlich hat die aufgerauhte Oberfläche unmittelbar oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit das Aussehen einer Haifischhaut, ein seidenmattes Aussehen, wobei die Rauigkeit der Oberfläche der Textur von sehr feinem Sandpapier ähnelt, die durch Tasten kaum wahrnehmbar ist. Der Rauigkeitsgrad kann bis zu dem Punkt zunehmen, wo die Oberflächenrauigkeit deutlich als Oberflächenunregelmäßigkeiten sichtbar ist, und diese können durch Tasten wahrgenommen werden. Diese Oberflächenrauigkeit wird gewöhnlich als Rohschmelzenbruch bezeichnet. Die Oberflächenrauigkeit, die bei einem Anstieg der Extrusionsgeschwindigkeit über die Superschergeschwindigkeit auftritt, ist ein Rohschmelzenbruch. Folglich ist es der Rohschmelzenbruch, der gewöhnlich die Grenze für die Scherung des Polymers und daher für seine maximale Extrusionsgeschwindigkeit bildet. Einige Polymere weisen die Superscherungserscheinung nicht auf, d. h. die Extrudatoberfläche geht nicht vom glatten Zustand über die Haifischhaut zum Rohschmelzenbruch über, während andere Polymere von der glatten Oberfläche zum Rohschmelzenbruch übergehen. Für viele Anwendungen ist nur das Haifischhaut-Aussehen zu beanstanden, und die Extrusionsgeschwindigkeit, bei der dieses Aussehen auftritt, bildet die maximale Extrusionsgeschwindigkeit.

[0003] US-A-3125547 offenbart die Verwendung bestimmter Fluorpolymere als Verarbeitungshilfsmittel bei der Extrusion von Kohlenwasserstoffpolymeren. Auf diese Patentschrift folgten Verbesserungen des als Verarbeitungshilfsmittel eingesetzten Fluorpolymers und Kombinationen des Fluorpolymers mit bestimmten Zusatzmitteln, wie z. B. mit Polyethylenglycol und/oder Hilfsstoffen mit polaren Seitengruppen. Im allgemeinen bewirken die Verarbeitungshilfsmittel ein späteres Auftreten der Haifischhaut mit zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit, haben aber eine geringe Wirkung auf die Extrusionsgeschwindigkeit, bei der ein Rohschmelzenbruch auftritt.

[0004] Eine Verbesserung ist noch bei der für thermoplastisches Polymer erreichbaren maximalen Extrusionsgeschwindigkeit erforderlich, d. h. bei der Extrusionsgeschwindigkeit, die durch die Oberflächenrauigkeit des Extrudats begrenzt wird, gleichgültig ob durch Haifischhaut oder insbesondere durch Rohschmelzenbruch.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung beinhaltet die Feststellung, daß sehr kleine Mengen an Bornitrid, wenn einem thermoplastischen Polymer, das Polypropylen, lineares Polyethylen oder ein Fluorpolymer ist, zugesetzt werden, als sehr effektives Verarbeitungshilfsmittel wirken, um eine Erhöhung der maximalen Extrusionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, bevor die Extrudatoberfläche vom glatten in den rauhen Zustand übergeht.

[0006] Schaumstoffzellenkeimbildner werden normalerweise verwendet, um die Bildung von Hohlräumen in Polymerextrudat einzuleiten, so daß auf Grund des Vorhandenseins von Treibmittel in dem geschmolzenen Harz während der Extrusion ein verschäumtes Extrudat entsteht, das kleine Poren bzw. Zellen enthält. Das verschäumte Extrudat weist gewöhnlich einen Porengehalt von mindestens 20% auf.

[0007] US-A-4764538 offenbart, daß Bornitrid als Keimbildner zum Verschäumen von Fluorpolymeren gewählt wurde und daß durch die Zugabe von bestimmten Anteilen anorganischer Salze eine verstärkte Schaumstoffkeimbildung erzielt wird.

[0008] US-A-4764538 offenbart die Menge an Bornitrid die benötigt wird für Schaumstoffzellen in einem Fluorpolymeren und zwar wenigstens 0,5 Gew.-% wenn es allein benutzt wird und wenigstens 0,5 Gew.-% wenn es zusammen mit 25 bis 1000 ppm anorganischen Salz benutzt wird, das bei der Extrusionstemperatur stabil ist. In der kommerziellen Aufschäumungspraxis ist die übliche Menge an Bornitrid 0,25 Gew.-% und 100 ppm anorganisches Salz. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist der wirkungsvolle Gehalt an Bornitrid, um die Extrusionsleistung von dem Fluorpolymer zu verbessern um ein nicht aufgeschäumtes Extrudat herzustellen, wesentlich geringer als im oben beschriebenen Stand der Technik.

[0009] Folglich stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung zur Verfügung, wie sie im Anspruch

1 definiert ist.

[0010] In dem erfindungsgemäßen Schmelzextrusionsverfahren, welches Schmelzextrudieren des ungeschäumten Extrudats der beanspruchten Zusammensetzung mit einer Schergeschwindigkeit die mindestens das 1,2-fache der Schergeschwindigkeit beträgt, bei der sonst die Oberflächenrauigkeit des Extrudats auftritt, aufweist, ist ein Schaumstoffzellenkeimbildner (Bornitrid) im Polymer vorhanden, wobei aber während der Extrusion kein Treibmittel vorhanden ist, so daß das extrudierte Polymer unverschäumt ist.

[0011] In einer Ausführungsform dieses Verfahrens beträgt die Schergeschwindigkeit mindestens das 1,2-fache der Schergeschwindigkeit, bei der das Extrudat normalerweise einen Rohschmelzenbruch aufweist. In dieser Ausführungsform ist das Extrudat entweder glattflächig oder kann bei Anwendungen, wo ein solches Aussehen zulässig ist, eine Haifischhaut aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Schergeschwindigkeit mindestens das 1,5-fache der Schergeschwindigkeit, bei der das Extrudat sonst einen Rohschmelzenbruch aufweisen würde, und das Extrudat ist glattflächig.

[0012] Der Hinweis auf die Schergeschwindigkeit, bei der das Extrudat Oberflächenrauigkeit aufweist, bezieht sich die Schergeschwindigkeit, bei der die Rauigkeit aufzutreten beginnt, wenn der Schaumstoffzellenkeimbildner nicht vorhanden ist.

[0013] Eine weitere Bedingung des Verfahrens ist, daß die Extrusion der Zusammensetzung zum Formen des unverschäumten Extrudats so ausgeführt wird, daß das geschmolzene Polymer sich beim Formen des Extrudats, d. h. bei seinem Austritt aus der Extruderdüse, im laminaren Strömungszustand befindet. Die Extrusion erfolgt unter laminaren Strömungsbedingungen in Kombination mit der Gegenwart des Schaumstoffzellenkeimbildners (Bornitrid), der für die erfindungsgemäße verbesserte Extrudierbarkeit sorgt.

[0014] Die Bedeutung der laminaren Strömungsbedingungen ist daraus erkennbar, daß die Bestimmung der Extrusions-Superschergeschwindigkeit in US-A-2991508 mit Hilfe eines Labor-Rheometers ausgeführt wurde, d. h. der typischen Ausrüstung, die zur Untersuchung der Extrudierbarkeit vor dem Einsatz eines handelsüblichen Extruders benutzt wird. Die verbesserte Extrudierbarkeit gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nicht unter Anwendung des Rheometer bei der Fluorpolymerzusammensetzung erzielt, die den Schaumstoffzellenkeimbildner enthielt, sondern mit Hilfe eines handelsüblichen Extruders mit einem Kreuzkopf zum Drahtbeschichten mit dem Polymerextrudat von gleicher Zusammensetzung. Daher war es überraschend, daß die Schergeschwindigkeit für das Polymer, das den Keimbildner enthielt, über den nach Rheometerversuchen als maximale Schergeschwindigkeit vorausgesagten Wert hinaus erhöht werden konnte. Es wurde festgestellt, daß die Anlagengeometrie für die besseren Ergebnisse verantwortlich war. Der Extruderkreuzkopf lieferte beim Formen des Extrudats eine laminare Strömung des geschmolzenen Harzes. Das Rheometer hatte einen relativ großen Düsen einlaßwinkel von 90 Grad, wodurch unmittelbar vor der Extrusion eine Turbulenz in dem geschmolzenen Polymer erzeugt wurde, und diese Turbulenz manifestierte sich in dem Extrudat als Rohschmelzenbruch.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0015] Die Figur zeigt eine geschnittene Seitenansicht einer Extruderdüse, die so angepaßt ist, daß sie eine laminare Strömung von geschmolzenem Polymer liefert, das ein unverschäumtes Extrudat bildet.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] In der Figur ist eine Extruderdüse **2** mit einem inneren Düsenkanal **4** dargestellt, der in einer Öffnung **8** endet, durch die geschmolzenes thermoplastisches Polymer **10** extrudiert wird. Das geschmolzene Polymer wird durch einen Extruder (nicht dargestellt) zugeführt, der das geschmolzene Polymer durch eine ringförmige, seitlich in die Düse eintretende Einlaßöffnung **11** in die Düse **2** preßt. Die Düse **2** ist mit unbestimmter Länge dargestellt, wodurch angedeutet wird, daß die Einlaßöffnung **11** in einem beträchtlichen Abstand von der Auslaßöffnung **8** angeordnet ist. Die Düse **2** weist eine konische Innenfläche **12** auf, die sich nach innen verjüngt, um einen glatten Übergang zum Einlaß des Düsenkanals **4** zu bilden. Innerhalb der konischen Innenfläche **12** ist eine Drahtführung **16** angeordnet, die einen zentralen Kanal **18**, durch die ein Draht **20** in der angedeuteten Richtung hindurchgeht, eine konische Außenfläche **22** und eine zylinderförmige Verlängerung **24** aufweist, die einen glatten Übergang zur Fläche **22** bildet, die sich über die Länge des Düsenkanals **4** erstreckt und an der Düsenauslaßöffnung **8** endet. Die Düsenauslaßöffnung **8**, der Düsenkanal **4**, die konische Innenfläche **12** und die Drahtführung **16** sind konzentrisch und symmetrisch zur Achse **6** angeordnet. Der Öffnungswinkel der konischen Innenfläche **12** ist in der Figur mit **14** angedeutet und kann als Düsen einlaßwinkel bezeichnet werden. Der Öffnungswinkel der konischen Fläche **22** der Drahtführung **16** ist in der Figur mit **28** bezeichnet. Diese Winkel können zusammen als Konuswinkel bezeichnet werden.

[0017] Das geschmolzene Polymer tritt durch die Einlaßöffnung **11** in die Düse **2** ein und wird um die Drahtführung **16** herum zur Öffnung **8** gepreßt. Die Drahtführung dient als Spritzdorn für das geschmolzene Polymer und gibt dem Extrudat **10** eine Röhren- bzw. Schlauchform. Der Düsenkanal **4** bildet die Außenfläche der Röh-

renform, und die Außenfläche der zylinderförmigen Verlängerung **24** bildet die Innenfläche der Röhrenform. Die größere Geschwindigkeit des Drahtes im Vergleich zur Extrusionsgeschwindigkeit des Polymers führt dazu, daß das Polymer, das an einem von der Düsenauslaßöffnung **8** entfernten Punkt in Kontakt mit dem Draht kommt, auf einen dünneren Querschnitt gestreckt wird und auf dem Draht eine dünne Polymerbeschichtung **26** bildet, die als elektrische Isolierung wirkt. Dabei handelt es sich um ein Schmelzextrusions- und Streckverfahren, und das Streckverhältnis des Polymers (Verhältnis der Düsenöffnungsfläche zur Querschnittsfläche der Polymerisolierung) beträgt im allgemeinen mindestens 5 : 1, obwohl das erfindungsgemäße Verfahren auch auf eine Druckextrusion ohne Strecken anwendbar ist.

[0018] Bei der in der Figur dargestellten Ausführungsform wird bis zum Zeitpunkt des Eintritts des geschmolzenen Polymers in den Düseneinlaß, d. h. den Übergang zwischen der konischen Innenfläche **12** der Düse **2** und dem Düsenkanal **4**, eine laminare Strömung des geschmolzenen Polymers erreicht. Das geschmolzene Polymer strömt folglich laminar durch den Düsenkanal und aus der Auslaßöffnung **8** und ermöglicht, daß durch die vorliegende Erfindung eine bessere Extrudierbarkeit erreicht wird, d. h. wenn das thermoplastische Polymer den Schaumstoffzellenkeimbildner enthält. Der Rohschmelzenbruch wird von Turbulenz innerhalb des geschmolzenen Polymers am Düseneinlaß begleitet, was auf einen Bereich mit sehr hoher Scherspannung hindeutet. Die laminare Strömung des geschmolzenen Polymers gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Folge davon, daß in diesem Bereich eine sehr niedrige Scherspannung auftritt. Die Turbulenz innerhalb des geschmolzenen Polymers ist sichtbar, wenn das Baumaterial des Extruders im Bereich des Düseneinlasses Glas ist, so daß die Bewegung des geschmolzenen Harzes innerhalb dieses Bereichs sichtbar ist. Eine derartige Turbulenz schließt am Düseneinlaß sogar eine Richtungsumkehr der Bewegung des geschmolzenen Harzes durch den Extruder in der Art von Wirbelströmen ein. Da Extruder und Extruderdüsen normalerweise nicht aus Glas als Baumaterial bestehen, kann das Vorhandensein dieser Turbulenz normalerweise nicht beobachtet werden, sondern wird daraus abgeleitet, daß durch die Extrusion ein Extrudat mit rauher Oberfläche entsteht. Entsprechend wird das Fehlen von Turbulenz, d. h. das Vorhandensein einer laminaren Strömung, aus der glatten Oberfläche des Extrudats gefolgert. Diese laminare Strömung kann eine Form annehmen, bei der sich das geschmolzene Harz in der Mitte des Extrudats mit einer höheren Geschwindigkeit als das Harz entlang dem Düsenkanal in die Düse und durch diese hindurch bewegt, d. h. das geschmolzene Harz kann zum Anhaften an der Wand des Düsenkanals neigen. Die laminare Strömung kann auch die Form einer "Propfenströmung" annehmen, wobei das geschmolzene Harz an der Düsenwand entlang gleitet, statt daran zu haften, so daß sich das Harz wie ein Pfropfen durch den Düsenkanal bewegt.

[0019] Die laminare Strömung in dem geschmolzenen Polymer, das in den Düseneinlaß eintritt, wird durch eine weitgehende Angleichung der koaxial aneinander angepaßten konischen Flächen **12** und **22** erzielt, d. h. durch eine weitgehende Angleichung des Düseneinlaßwinkels **14** und des Öffnungswinkels **28** der konischen Fläche **22** der Drahtführung. Vorzugsweise liegt der Öffnungswinkel der konischen Fläche **22** oder des Spritzdoms in einem Bereich von 20° um den Düseneinlaßwinkel, stärker bevorzugt in einem Bereich von 10°. Bei der in der Figur dargestellten Ausführungsform beträgt der Düseneinlaßwinkel etwa 60°. Vorzugsweise beträgt der Düseneinlaßwinkel 30 bis 70°, und am stärksten bevorzugt sind die Konuswinkel (der Öffnungswinkel der konischen Fläche **22** und der Düseneinlaßwinkel) annähernd gleich, wobei die konischen Flächen **12** und **22** im wesentlichen parallel zueinander sind, wodurch der Ring zwischen den konischen Flächen entlang dem Weg der geschmolzenen Polymere eine gleichmäßige Breite aufweist. Das Ergebnis dieser Angleichung der konischen Flächen ist, daß das geschmolzene Polymer, das durch die Öffnung **11** in die Düse eintritt, den Spritzdorn umhüllt und den sich konisch verjüngenden, ringförmigen Weg entlang fließt, der durch die Flächen **12** und **22** gebildet wird, und im wesentlichen ohne Turbulenz in den Düseneinlaß eintritt, um ohne das Auftreten einer Oberflächenaufrauung des unverschäumten extrudierbaren Polymers durch die Düsenöffnung extrudiert zu werden.

[0020] Während das Auftreten der laminaren Strömung durch die Anlagengeometrie hervorgerufen wird, die den Fluß des geschmolzenen Polymers in den Düseneinlaß stromlinienförmig macht, wird das Erreichen der laminaren Strömung nach dem Extrusionsergebnis beurteilt, d. h. der Keimbildner in dem thermoplastischen Polymer ermöglicht es, die Extrusionsgeschwindigkeit über das Maximum hinaus zu erhöhen, bei der sonst eine Oberflächenaufrauung des Extrudats auftritt, ohne diese Oberflächenaufrauung zu erreichen.

[0021] Die laminare Strömung des Polymers ist zwar wichtig, um ein glattflächiges Extrudat zu erhalten, aber wichtig ist auch, daß der Schaumstoffzellenkeimbildner in einer wirksamen Menge vorhanden ist. Es ist die Kombination der laminaren Strömung des geschmolzenen Polymers innerhalb der Extruderdüse beim Eintritt des Polymers in den Düsenkanal mit der Gegenwart des Schaumstoffzellenkeimbildners, die es ermöglicht, die Schergeschwindigkeit für ein unverschäumtes Extrudat mit glatten Oberflächen über die maximale Schergeschwindigkeit hinaus zu erhöhen, die für ein glattflächiges Extrudat erreichbar ist, wenn nur eine laminare Strömung vorhanden ist.

[0022] Die in der Figur dargestellte Extruderdüse **2** wird zur Drahtbeschichtung verwendet und befindet sich in einem Kreuzkopf bzw. Querspritzkopf der am Auslaßende eines Drahtbeschichtungsextruders (nicht dargestellt) angeordnet ist, wobei das geschmolzene Polymer aus dem Extruder durch die Öffnung **11** in die Düse

austritt, die rechtwinklig zum Weg des aus dem Extruder austretenden, geschmolzenen Polymers angeordnet ist, so daß man einen Draht durch die Düse durchlaufen lassen kann, der schließlich mit dem Polymer in Kontakt kommt, wie in der Figur dargestellt. Der Draht kann auch weggelassen werden, und das Extrudat ist dann schlauchförmig bzw. röhrenförmig.

[0023] Wenn man die Drahtführung **16** insgesamt weglassen würde, in welchem Falle die Düse **2** in einer Linie mit der Längsachse des Extruders angeordnet werden könnte, statt senkrecht dazu, wie im Falle der Kreuzkopfanordnung, dann würde das geschmolzene Polymer bei seinem Eintritt in den Düsenkanal **4** Turbulenz aufweisen, und das verbesserte Extrusionsverhalten würde nicht erzielt. Eine derartige Extruder/Düsenanordnung würde ähnlich wie ein weiter oben beschriebenes Rheometer arbeiten. Die vorliegende Erfindung umfaßt jedoch die Entdeckung von Schaumstoffzellenkeimbildnern, die es ermöglichen, daß solche Vorrichtungen ein verbessertes Extrusionsverhalten aufweisen, d. h. diese Mittel wirken so, daß ein breiterer Bereich der Düsenkonfiguration und -geometrie benutzt werden kann, um die laminare Strömung bereitzustellen, die zum Erzielen der verbesserten Ergebnisse notwendig ist.

[0024] Der laminare Strömungszustand wird normalerweise stromaufwärts vom Düsenkanal **4** erreicht; andernfalls müßte der Düsenkanal übermäßig lang sein. Wie oben angedeutet, wird der laminare Strömungszustand erreicht, indem ein Weg für den Eintrag des geschmolzenen Polymers in den Düseneinlaß bereitgestellt wird. Vorzugsweise ist die Kombination aus dem laminaren Strömungszustand, der durch die Geometrie der Extrusionsvorrichtung erzielt wird, und dem Vorhandensein einer wirksamen Menge des Schaumstoffzellenkeimbildners so gewählt, daß die Schergeschwindigkeit mindestens um das Zweifache über die maximale Schergeschwindigkeit erhöht werden kann, bei der sonst eine Oberflächenrauigkeit auftreten würde, ohne daß jedoch eine Oberflächenaufrauung des Extrudats auftritt, und stärker bevorzugt wird dieser Effekt im Hinblick auf das Auftreten eines Rohschmelzenbruchs erzielt. Bei einem Betrieb gemäß der vorliegenden Erfindung sind Erhöhungen der Scherung um mindestens das Zehnfache möglich.

[0025] Die in der Figur dargestellte Extruderdüse stellt eine Möglichkeit dar, geschmolzenes Polymer durch eine Öffnung zu pressen. Die Öffnung braucht nicht rund zu sein, sondern kann andere Ringformen aufweisen. Das erfindungsgemäße Extrusionsverfahren ist auch auf den Betrieb einer anderen Vorrichtung anwendbar, die geschmolzenes Polymer durch eine Öffnung preßt, z. B. auf Spritzgießen, Blasformen, Strangpressen von Folien einschließlich Tafeln. Der Fachmann wird in der Lage sein, die Möglichkeiten verschiedener Vorrichtungen so anzupassen, daß beim Austritt des geschmolzenen Polymers aus der Extrusionsöffnung unabhängig von ihrer Form eine laminare Strömung erzeugt wird.

[0026] Die Oberflächen des unverschäumten Extrudats müssen innen und außen glatt sein, auch im Falle der Drahtbeschichtung, so daß die entstehende Isolierung auf dem Draht sich in engem Kontakt mit dem Draht befindet. Wenn die Außenfläche glatt ist, wird im allgemeinen auch die Innenfläche glatt sein, so daß es gewöhnlich nur notwendig ist, die Glätte der Außenfläche des Extrudats zu überwachen. Bei der anfänglichen Einrichtung der Anlage kann es jedoch wünschenswert sein, die Innenfläche zu überprüfen, um ihre Glätte bei der Schergeschwindigkeit zu bestätigen, bei der die Außenfläche glatt ist.

[0027] Bornitrid ist ein bevorzugter Schaumstoffzellenkeimbildner, da es auf eine große Auswahl von thermoplastischen Polymeren anwendbar ist, z. B. sowohl auf Fluorpolymer als auch auf Polyolefin, und da es anscheinend die größte Verbesserung der Extrudierbarkeit (Extrusionsgeschwindigkeit) oberhalb der Geschwindigkeit liefert, bei der sonst die Extrudatoberfläche rau wird. Die Verwendung von Bornitrid ist besonders wirksam, indem es die Erhöhung der Schergeschwindigkeit und damit der Produktionsgeschwindigkeit ermöglicht, um glattflächiges unverschäumtes Extrudat mit einer Schergeschwindigkeit zu produzieren, die mindestens zehnmal höher als die Schergeschwindigkeit ist, bei der die Oberfläche des Extrudats sonst rau wird. Der Bornitridanteil, wirksam um verbesserte Extrusioneigenschaften zur Herstellung von unverschäumtem Extrudat zu schaffen, ist so klein wie 0,001 bis 0,015 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,01 Gew.-%. Thermoplastische Polymere, welche diese Bornitridmengen enthalten, sind Polypropylen, lineares Polyethylen oder Fluorpolymere. Vor thermoplastischen Polymeren, die niedrige BN-Anteile enthalten, kann man bei stationärer Extrusion vorteilhaft einen kurzen Strang des gleichen Polymers mit höherem BN-Gehalt durchlaufen lassen, um den Extruder zu konditionieren.

[0028] In Kombination mit dem Bornitrid kann auch ein wärmebeständiges anorganisches Salz verwendet werden. Der verwendete Anteil des anorganischen Salzes beträgt im allgemeinen 0,001 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,002 bis 0,04 Gew.-%. Beispiele von anorganischen Salzen sind u. a. Calciumtetraborat, Natriumtetraborat, Kaliumtetraborat, Calciumcarbonat und Zinktetraborat.

[0029] Der Keimbildner kann dem Polymer im Extruder zugesetzt oder vor der Extrusion trocken mit dem Polymer vermischt werden, wobei das Ziel darin besteht, zumindest unmittelbar vor der Extrusion eine gleichmäßige Verteilung des Keimbildners in dem geschmolzenen Polymer zu erreichen. Der Keimbildner kann dem Polymer unverdünnt zugesetzt werden, oder der Keimbildner kann in Form eines Konzentrats des Keimbildners in einem Polymer (Harz) vorliegen, welches das gleiche Polymer ist oder mit dem Polymer verträglich ist, das schließlich mit hoher Schergeschwindigkeit extrudiert werden soll, d. h. das Grundpolymer. Die Teilchengröße des Keimbildners liegt im Falle von solchen Keimbildnern, die sich nicht in dem geschmolzenen Polymer auf-

lösen, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20 µm. Je kleiner die Teilchengröße, desto wirksamer ermöglicht der Keimbildner eine Erhöhung der Schergeschwindigkeit bei einem gegebenen Gehalt des Keimbildners im Polymer.

[0030] Beispiele von thermoplastischen Polymeren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sein können, sind Polypropylen, z. B. isotaktisches Polypropylen, lineare Polyethylene, wie z. B. Niederdruckpolyethylene (HDPE), lineare Hochdruckpolyethylene (LLDPE), z. B. mit einer relativen Dichte von 0,89 bis 0,92. Die relativ neuen linearen Hochdruckpolyethylene, die nach dem INSITE®-Katalysatorverfahren von Dow Chemical hergestellt werden, und die EXACT®-Polyethylene, die von der Exxon Chemical Company beziehbar sind, können gleichfalls bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sein; diese Harze werden allgemein mit (mLLDPE) bezeichnet. Diese linearen Hochdruckpolyethylene sind Copolymere von Ethylen mit kleinen Anteilen an höheren α -Monoolefinen, die z. B. 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, typischerweise Buten oder Octen. Jedes dieser thermoplastischen Polymere kann ein Einzelpolymer oder ein Polymergemisch sein. So sind die EXACT®-Polyethylene häufig ein Gemisch aus Polyethylenen mit verschiedenen Molekulargewichten.

[0031] Beispiele von thermoplastischen Fluorpolymeren sind unter anderem die als Schmelze herstellbaren Copolymere von Tetrafluorethylen mit einem oder mehreren fluorierten Monomeren, wie etwa Fluorolefine, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Hexafluorpropylen, und Fluor(vinylether), die 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Perfluor(alkylvinylether), wobei die Alkylgruppe 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Bestimmte derartige Monomere enthalten Perfluor(ethyl- oder propylvinylether). Vorzugsweise ist das Fluorpolymer perfluoriert und weist eine Schmelzviskosität von $0,5 \times 10^3$ bis 5×10^6 Pa·s bei 372°C auf. Diese Fluorpolymere sind perfluoriert, aber es kann auch weniger als die Perfluorierung angewandt werden. Zum Beispiel beträgt der Fluorgehalt des Fluorpolymers vorzugsweise mindestens 35 Gew.-%. Beispiele derartiger Polymere, die nicht perfluoriert sind und eingesetzt werden können, sind u. a. Tetrafluorethylen-/Ethylen- und Chlortrifluorethylen-/Ethylen-Copolymere.

[0032] Das Extrusionsverfahren, das in der vorliegenden Erfindung veranschaulicht wird, erzeugt ein unverschäumtes Extrudat und unverschäumte Artikel, die z. B. Drahtisolierung, Schlauchmaterial, Folie und Stäbe, die aus dem Extrudat gewonnen werden. Mit Extrusion eines unverschäumten Polymers ist gemeint, daß weder das Extrudat noch die daraus hergestellten Artikel Schaumstoffe sind. Das Extrudat und die aus dem Extrudat hergestellten Artikel können einen kleinen Hohlraumanteil aufweisen, der dadurch entsteht, daß Luft oder ein anderes Gas zusammen mit dem Polymereinsatzgut in den Extruder eintritt, aber solche Artikel enthalten nichtsdestoweniger einen Hohlraumanteil von nicht mehr als 5%, und vorzugsweise weniger, z. B. weniger als 3% Hohlraumanteil, was gewöhnlich nicht als verschäumtes Extrudat oder Schaumstoffartikel angesehen wird.

[0033] Die Verbesserung der Schergeschwindigkeit ohne Aufrauhung der Oberfläche des unverschäumten Extrudats wird in den nachstehenden Beispielen dargestellt, wobei nur die letzten drei Tests des Beispiels 3 die Zusammensetzung behandeln.

BEISPIELE

[0034] Die Ausrüstung zur Bestimmung der Schergeschwindigkeit, bei der glatte Extrudate erzeugt werden können, erfordert sowohl ein Rheometer als auch eine Extrusionsvorrichtung. Unter Verwendung dieser beiden Gerätesysteme wurden sowohl Teflon® FEP-Fluorpolymerharz als auch Polyolefinharze getestet.

[0035] Die Rheometer waren serienmäßige Labor-Rheometergeräte mit einem Düseneinlaßwinkel von 90°.

[0036] Die Extrusionsvorrichtung umfaßte einen 31,725 mm-Entwistle-Extruder mit einem Länge-Durchmesser-Verhältnis von 31/1, der mit einer Kreuzkopf-Extruderdüse ausgestattet war. Die Extruderschnecke war eine Standardausführung für Teflon® FEP-Fluorpolymerharze. Der Kreuzkopf war vom Typ Nokia Maillefer 4/6 oder B & H 75. Die Konusöffnungswinkel (**14** und **28** in der Figur) des Nokia Maillefer-Kreuzkopfes für die Düse und die Spitze ("Spitze" ist die Drahtführung, wie z. B. die Drahtführung **16** in der Figur) haben die gleiche Größe von 60°. Der B & H-Kreuzkopf war größer als der Nokia Maillefer-Kreuzkopf und hatte einen Konusöffnungswinkel der Spitze von etwa 14° und einen Düseneinlaßwinkel von etwa 17°. Die Düsenauslaßöffnung/Düsen spitze hatten die folgenden Durchmesser:

	Nokia Maillefer 4/6	B & H 75
Innendurchmesser	2,99 mm	3,10 mm
Außendurchmesser der Spitze*	1,92 mm	1,92 mm

*Ein Teil der Spitze, welcher der zylinderförmigen Verlängerung 24 in der Figur entspricht.

[0037] Außerdem wurde zur Herstellung von Polyolefinfolie für den rheologischen Test ein Brabender-Extruder eingesetzt. Tabelle I gibt eine Übersicht über diese Extrusionsvorrichtung, die Entwistle-Vorrichtung, und enthält die verwendeten Temperaturprofile.

TABELLE I
Extrusionstestbedingungen

Extruderdurchmesser (mm)	Entwistle		Brabender
Durchmesser (mm)	37,73 mm		37,73 mm
L/D	31/1		25/1
Schneckenkonstruktion	Standard-FEP-Schnecke		Barr-Schnecke
Kreuzkopf/Foliendüse	Maillefer 4/6 Kreuzkopf		Folienkopf* (6,34 mm Einlaßöffnung)
Düsendetails			
Düse	2,99 mm		Folie = 25,4 mm
Spitze	1,52 mm		Breite & 0,508 mm Dicke
Temperaturen	Teflon® FEP °C	Polyolefin °C	Polyolefin °C
hintere Trommel	371	163	150
Mitte hintere Trommel	371	163	180
Mitte	371	163	200

vorn Mitte	371	163	keine Zone an der Trommel
vorn	371	163	204
Adapter	371	163	---
Kopf	371	163	204
Düse	371	163	204
Schmelze	374-380	164-169	150-204
Schneckendrehzahl	5 bis 100 U/min in Schritten von 5 bis 10 U/min	5 bis 100 U/min in Schritten von 5 bis 10 U/min	
Schmelzendruck am Kreuzkopf	variiert mit der Schneckendrehzahl bis maximal 34,4 Pa	variiert mit der Schneckendrehzahl bis maximal 34,4 Pa	

Die Düse hat die bekannte "Kleiderbügel"-Gestalt, um für eine laminare Strömung des geschmolzenen Polymers durch die Düse und quer über ihre Breite (Folienbreite) zu sorgen.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0038] Die Teflon®-FEP-Fluorpolymersorten TE 3100 und TE 4100 als unvermischte Harze sowie TE 3100, das 0,25% Bornitrid und 0,011 Gew.-% Calciumtetraborat (CTB) enthielt, wurden in Labor-Rheometern getestet, wobei die Ergebnisse in Tabelle II und IIA dargestellt sind. Es sind zwei getrennte Untersuchungen aufgeführt, eine mit Schergeschwindigkeiten von 10 bis 7000 s⁻¹ (Tabelle II) und die andere mit 10 bis 2000 s⁻¹ (Tabelle IIA).

[0039] Zusammenfassend bemerkt man bei den unvermischten Harzen und dem mit Bornitrid gefüllten TE 3100-Harz in Rheometerversuchen ein nahezu identisches Verhalten. In Gegenwart von Bornitrid und CTB zeigt sich im wesentlichen kein Unterschied im Oberflächencharakter des unverschäumten Wulstextrudats mit eingeletem Draht.

TABELLE II
Rheometertest von Teflon® FEP-Fluorpolymerharz bei 350°C

	Oberflächencharakter des Rheometer-Wulstextrudats		
Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	TE 4100 ²	TE 3100	TE 3100
	unvermishtes Harz	unvermishtes Harz	0,25% BN, Typ SHP 325 ⁴ 110 ppm CTB
10	glatt	glatt	glatt
30	glatt	glatt	Übergang zur Haifischhaut Hier beginnt der mit der Düsenabquetschfläche verbundene Haifischhautbruch
100	Haifischhaut	Haifischhaut	Haifischhaut
300	"	"	"
1000	glatt ³	nicht angegeben	"
2000	Rohschmelzenbruch	Rohschmelzenbruch	Rohschmelzenbruch
4000	"	"	"
7000	"	"	"

¹Die Schergeschwindigkeit durch eine ringförmige Öffnung wird aus der Spaltbreite zwischen der Düse und der Spitzenoberfläche (H) und dem Umfang des Spalts in seinem Mittelpunkt (πD , mittlerer Durchmesser) nach der folgenden Gleichung berechnet: der Zähler ist $6q$, mit q = Volumendurchfluß des geschmolzenen FEP-Harzes, und der Nenner ist $H^2 \times \pi D$.

²Quelle: Rosenbaum, Hatzikiriakos und Stewart, "Flow Implications in the Processing of Tetrafluoroethylene/hexafluoroethylene Copolymers", Interpolymer Processing X, veröffentlicht von Hanser Publishers, München (1995).

³Superscherung gemäß US-A-2991508

⁴Beziehbar von der Carborundum Company

TABELLE IIA
Teflon® FEP TE-4100, TE-3100-Fluorpolymerharze, die jeweils 0,025% BN vom Typ SHP325 und 110 ppm CTB enthalten Labor-Reometertest bei 350°C

	Glätte des Extrudats	
Schergeschwindigkeit (s ⁻¹)	TE-4100	TE-3100
10	glatt	glatt
30	glatt	Übergang zu rauh
100	Haifischhaut	Haifischhaut
300	Ruckgleiten*	Haifischhaut
1000	halbglatt	Haifischhaut
2000	Rohschmelzenbruch	Rohschmelzenbruch

Abwechselnd glatt und Rohschmelzenbruch

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0040] Das oben charakterisierte TE 3100 wurde im Entwistle-Extruder unter Anwendung der in Tabelle I aufgeführten Bedingungen mit dem Nokia-Maillefer-Kreuzkopf beurteilt. Statt des Wulstes mit eingelegtem Draht hatte das Extrudat die Form eines unverschäumten extrudierten Schlauches. Es war kein Schaumstoffzellenkeimbildner vorhanden. Diese Daten sind in Tabelle III aufgeführt.

[0041] Die Verwendung des Nokia-Maillefer-Kreuzkopfes liefert eine sehr laminare Strömung des geschmolzenen Polymers. Dadurch wird der Punkt des Haifischhaut-Schmelzenbruchs von weniger als 100 s⁻¹ in Rhe-

ometerversuchen mit Drahteinlegen auf etwa 300 s^{-1} bei der Extrusion verschoben, bevor an der inneren Durchmesserfläche des Schlauchs bei unvermishtem Harz (ohne Keimbildner) ein Schmelzenbruch auftritt.

TABELLE III

TE 3100 (unvermisht), Schmelzendurchflußgeschwindigkeit 17,3 Maillefer 2,99 mm-Düse und 1,52 mm-Spitze Standard-FEP-Schnecke im Entwistle-Extruder

U/min	Schmelzentemperatur °C	Ausstoß g/min	berechnete Schergeschwindigkeit s^{-1}	Glätte des Innen- und Außendurchmessers des Extrudats
0,9	371	5	100	ID & AD glatt
1,8	372	8	150	ID & AD glatt
3,5	373	17	320	AD glatt ID Haifischhaut
7,0	373	34	620	AD glatt ID Haifischhaut
15,0	374	75	1320	Haifischhaut
30,0	374	155	2720	Haifischhaut
40,0	376	208	3650	Rohschmelzenbruch
50,0	377	251	4300	Rohschmelzenbruch
60,0	378	304	5200	Rohschmelzenbruch
65,0	379	320	5600	Rohschmelzenbruch

[0042] In den folgenden Beispielen wird gezeigt, daß bei einer Schmelzextrusion mit im extrudierten Polymer vorhandenen Schaumstoffzellenkeimbildnern ein völlig anderes Verhalten auftritt.

BEISPIEL 1

[0043] Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederholt, wobei aber das TE 3100-Harz 0,25 Gew.-% Bornitrid und 0,011 Gew.-% CTB enthielt. Von der niedrigen Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} bis zu $> 4500 \text{ s}^{-1}$ waren beide Oberflächen des extrudierten Schlauchs glatt (keine Haifischhaut und kein Rohschmelzenbruch). Diese Daten sind in Tabelle IV dargestellt. Die Oberflächenglätte umfaßt den rheologischen Bereich vom Haifischhaut-Bruch bis weit in den Rohschmelzenbruchbereich. Die Schergeschwindigkeit in diesem Beispiel betrug mindestens das Zehnfache der Schergeschwindigkeit beim ersten Auftreten der Oberflächenrauigkeit im Vergleichsbeispiel 2.

TABELLE IV

TE 3100 mit 0,25% BN, Typ SHP325, 110 ppm CTB Maillefer 2,99 mm-Düse, 1,52 mm-Spitze in Entwistle-Extruder mit Standard-FEP-Schnecke

U/min	Schmelzentemperatur °C	Ausstoß g/min	berechnete Schergeschwindigkeit s ⁻¹	Glätte des Innen- und Außendurchmessers des Extrudats
0,9	373	5	100	glatt
1,8	373	8	150	glatt
3,5	373	17	400	glatt
7,0	374	35	700	glatt
15,0	374	76	1300	glatt
30,0	374	158	2700	glatt
40,0	375	201	3500	glatt
50,0	376	244	4200	glatt
60,0	377	263	4500	glatt

[0044] In den folgenden Beispielen wurden die Extrusionstests von Harzproben (Daten von Tabelle V) auf ähnliche Weise ausgeführt. In einigen von diesen Beispielen wird anstelle der Angabe aller Daten von 5 bis 70 Schneckenumdrehungen pro Minute der Punkt angegeben, wo der Übergang des Extrudats vom glatten zum gebrochenen Zustand festgestellt wird.

BEISPIEL 2

[0045] Die Daten in Tabelle V zeigen verschiedene Schaumstoffzellenkeimbildner, die eine Ausdehnung der Glätte von unverschäumtem röhrenförmigem Extrudat bis zu verschiedenen Werten der Schergeschwindigkeit vor dem Auftreten der Oberflächenrauigkeit ermöglichen. Die Oberflächenrauigkeit, die bei Verwendung von 3300 ppm (0,33 Gew.-%) BaS-10 am Innendurchmesser (an der Innenfläche) des Extrudats auftrat, wurde durch Erhöhen der BaS-10-Konzentration auf 5000 ppm beseitigt.

[0046] Der Zusatz, der die beste Ausdehnung der Extrusionsgeschwindigkeit lieferte, bestand aus 0,25% Bornitrid und 330 ppm CTB. Insbesondere sind PSSP150 sowie HCV die besten Bornitrid-Typen. Eine Untersuchung bei drei Vergrößerungen zeigt, daß die Oberfläche der Extrudate, die das PSSP150- oder das HCV-Bornitrid enthalten, bemerkenswert glatt und fehlerfrei sind. Das Extrusionsverhalten mit glatter Oberfläche wurde bisher bis zu einem maximalen Schergeschwindigkeitswert von 6000 s⁻¹ mit TE 4100 erzielt, das Bornitrid vom HCV-Typ enthielt. Dies liegt weit über dem Abquetschbruch (Haifischhaut) und dem Einsetzen des Düsen einlaßbruchs (Rohschmelzenbruchs), die bei Rheometer- und Extrusionstests von unvermishtem TE 4100 festgestellt wurden.

[0047] Eine gewisse Veränderlichkeit wurde über vier separate Testextrusions-Auswertungen der gleichen wie auch verschiedener Grundmischungen von TE 4100 festgestellt, das 400 ppm CTB enthielt. Ähnliche Schwankungen wurden bei Extrusionstests mit 400 ppm Zinkborat in TE 4100 festgestellt. CTB scheint mit einer gleichmäßigeren Leistung zu funktionieren, wenn es die sekundäre Komponente ist, wie z. B. in BN/CTB

TABELLE V

Einfluß von Schaumstoffzellenkeimbildnern auf die Rheologie und die Glätte der Schlauchoberflächen Extrusionstests im Entwistle-Extruder mit Maillefer 4/6-Kreuzkopf und bei einer Schmelzextrusionstemperatur von 383°C ohne Strecken der Schmelze

Maximale Schergeschwindigkeit in s^{-1} , bei der die Oberfläche am Innen- oder Außendurchmesser des Schlauchs glatt ist*. Außerdem wird die Oberflächenglätte mit A bis E bewertet. Eine Bewertung A+++ bezeichnet eine mit dem bloßen Auge sichtbare und auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit 25X, 500X und 1000X Vergrößerung erkennbare, ausgezeichnete Oberflächenglätte

		Außendurchmesser	Innendurchmesser
TE 4100	3300 ppm BaS-10	3000B	300A
TE 4100	5000 ppm BaS-10	5000B	>6500B
"	400 ppm MgO	3700B	>6500B
"	0,25% Talkum + 110 ppm CTB	6500B	>6500B
"	1,25% PTFE 110	3000B	2700B
"	0,5% PTFE 1100	1000B	3000B
"	0,5% PTFE 1100	1000B	900B
"	800 ppm CTB	1000B	800B
"	400 ppm CTB	4000B	>6500B
"	400 ppm CTB	500B	600B
"	400 ppm CTB	0-500B 4500-5000B*	4000B
"	800 ppm BaS-10 + 100 ppm CTB	4000B	4000B
"	2500 ppm BaS-10 + 100 ppm CTB	>6000B	>6000B
"	0,25% BN(3030) + 110 ppm CTB	>6000	>6000
"	0,25% BN (SHP325) + 110 ppm CTB	>5500B	>5500B
"	0,25% BN (HCV) + 110 ppm CTB	>6000A+	>6000A+
"	0,25% BN (HCV) + 330 ppm CTB	>6000A+++	>6000A+++
"	0,25% BN (PSSP150) + 330 ppm CTB	>3750A+++	>3750A+++
"	0,25% BN (PSSP151) + 330 ppm CTB	>3750A	>3750A
"	0,25% BN (PHPP325) + 330 ppm CTB	>3750A	>3750A
"	0,03% BN (PSSP325) + 30 ppm CTB	>3750A	>3750A
"	0,03% BN (PSSP151) + 30 ppm CTB	0 bis 350A, 3500 bis 5086A*	0 bis 350A, 3500 bis 5086A

*Der Schergeschwindigkeitsbereich bezeichnet die Erzeugung eines Extrudats mit glatter Oberfläche.

[0048] Anmerkung 1: Das HCV ist beziehbar von Advanced Ceramics Corp., und die BN-Qualitäten PSSP 150, 151, 325 und 3030 sind beziehbar von der Carborundum Company.

[0049] Anmerkung 2: Die Lücke in den Oberflächenglätte-Schergeschwindigkeiten, z. B. von $500 s^{-1}$ bis $4500 s^{-1}$ bei Verwendung von 400 ppm CTB, zeigt an, daß bei Schergeschwindigkeiten innerhalb der Lücke Oberflächenrauigkeit auftrat.

[0050] Anmerkung 3: Das Bewertungssystem E bis A für glatte Oberflächen wird in späteren Beispielen verwendet.

VERGLEICH DER SCHAUMSTOFFKEIMBILDUNGSLEISTUNG MIT DEM VERHALTEN BEI DER VERBESSERUNG DER EXTRUSIONS-RHEOLOGIE

[0051] Die Wirksamkeit von Bornitrid als Schaumstoffkeimbildner und als Mittel zur Verbesserung der Rheologie für unverschäumtes Extrudat wird in Tabelle VI verglichen.

TABELLE VI

Vergleich von Schaumstoffkeimbildnern mit Fließfähigkeitsverbesserer in Teflon FEP-Fluorpolymerharz

	RG-62-Schaumstoffkern, mittlerer Durchmesser der Schaumstoffzellen	(20 Fuß/min) % Porenanteil (und Zellen/cm ³)	Bewertung als Schaumstoffzellenkeimbildner	Bewertung als Fließfähigkeitsverbesserer
(unverschäumt, Tabelle V)			(aus Zellzählung)	Extrudate
0,5% BN, Typ SHP325	0,305 mm (12 Mil)	56% (3200 Zellen/cm ³)	gut	gut
0,5% BN, Typ HCV	0,762 mm (30 Mil)	59% (25 Zellen/cm ³)	schlecht	ausgezeichnet (6000 A)

[0052] Die Tabelle zeigt, daß der bessere Keimbildner für die Herstellung eines verschäumten Extrudats (Typ SHP 325) bei der Verbesserung des Extrusionsverhaltens von unverschäumtem Extrudat weniger wirksam ist, wobei HCV BN in dieser Hinsicht wirksamer als der Typ SHP 325 ist. Die BN-Typen HCV und PSSP 150 waren durch eine sehr kleine Teilchengröße von weniger als 5 µm, gewöhnlich von 2–5 µm, charakterisiert, während der Typ SHP 325 eine größere Teilchengröße aufwies.

[0053] Außerdem zeigt US-A-4764538, daß die beste Verschäumungsleistung bei Bornitrid (Typ SHP 325) bei einem Zusatz von 90 bis 190 ppm CTB auftritt. Die vorliegenden Rheologie-Arbeiten zeigen, daß Bornitrid (Typ PSSP 150 und auch HCV) die beste Leistung bringt, wobei aber der CTB-Gehalt bei etwa 330 ppm liegen sollte.

BEISPIEL 3

[0054] Tests zeigen, daß der Gehalt an Bornitrid auf 0,025% (250 ppm) reduziert werden kann, wobei das gute rheologische Verhalten mit glatter Oberfläche erhalten bleibt. Diese Daten sind in Tabelle VII dargestellt. Bei diesem Testverfahren wurde ebenso wie in den anderen Beispielen der gesamte Schneckendrehzahlbereich des Entwistle-Extruders mit Nokia-Maillefer-Kreuzkopf untersucht. Die Daten der Tabelle bezeichnen Punkte, wo das Schlauchextrudat glatt ist bzw. wo der Schmelzenbruch wieder auftrat.

[0055] Bei sehr niedrigen Bornitrid-Konzentrationswerten tendiert der Mittelpunkt der Schergeschwindigkeitszone, wo der Schmelzenbruch wieder auftritt, bei niedrigeren Bornitrid-Konzentrationen zu niedrigeren Werten. Zum Beispiel liegt bei 0,0125% BN der Mittelpunkt der Schmelzenbruchzone bei 3700 s⁻¹, und die Zonenbreite beträgt 500 s⁻¹. Bei 0,005% hat sich dieser Mittelpunkt nach unten zu 1400 s⁻¹ verschoben, und die Zonenbreite beträgt 400 s⁻¹.

TABELLE VII

Teflon® TE 3100 FEP-Fluorpolymerharz Einfluß des Bornitrid/CTB-Gehalts auf die Oberflächenglätte des schlauchförmigen Extrudats, Schmelzextrusionstemperatur für BN-Typ SHP325 383°C

		Maximale Schergeschwindigkeit in s ⁻¹ zum Erzielen von Oberflächenglätte	
		Außendurchmesser	Innendurchmesser
unvermisches			
TE 3100		500A	300A
"	+ 0,25% (2500 ppm) BN (SHP325) + 110 ppm CTB	>5500A	>5500A
"	+ 0,125% (1250 ppm) BN (SHP 325) + 55 ppm CTB	>5500A	>5500A
"	+ 0,06% (600 ppm) BN (SHP325) + 27 ppm CTB	>5500A	>5500A
"	+ 0,025 (250 ppm) BN (SHP325) + 11 ppm CTB	>5500A	>5500A
"	+ 0,0125 (125 ppm) BN (SHP325) + 5 ppm CTB	0 bis 3500A 4000 bis 5500A*	0 bis 3500A 4000 bis 5500A
"	+ 0,0083% (83 ppm) BN (SHP325) + 3 ppm CTB	0 bis 2500A 2800 bis >5500A	0 bis 2500A 2800 bis >5500A
"	+ 0,0050% (50 ppm) BN (SHP325) + 2 ppm CTB	0 bis 1200A 1600 bis >5500A	0 bis 1200A 1600 bis >5500A

*Die Lücke zwischen den Schergeschwindigkeiten, bei denen Oberflächenglätte auftrat, war durch Oberflächenrauigkeit charakterisiert, z. B. in dem Schergeschwindigkeitsbereich von 3500 bis 4000 s⁻¹ für die Zusammensetzung, die 0,0125 Gew.-% BN und 5 ppm CTB enthielt.

BEISPIEL 4

[0056] Das Fließverhalten der Teflon® FEP-Fluorpolymer-Qualität 100, eines Harzes mit höherer Schmelzviskosität als TE 3100 und TE 4100, wurde im Entwistle-Extruder sowohl mit dem Nokia-Maillefer-Kreuzkopf als auch mit dem B & H 75-Kreuzkopf geprüft. Bei einem vergleichbaren Harzausstoß war der Schmelzendruck oder die Scherspannung im Maillefer-Kreuzkopf etwa 35% niedriger.

[0057] Das höhere Molekulargewicht von FEP 100 gegenüber den in den früheren Beispielen beschriebenen Harzen führt dazu, daß der Höchstwert der Schergeschwindigkeit für unverschäumten Schlauch mit glatter Oberfläche bei einem wesentlich niedrigeren Wert auftritt. Eine glatte Extrudatoberfläche konnte bei höheren Schergeschwindigkeiten erzielt werden, indem die Temperatur der Schmelze über 383°C erhöht wurde.

[0058] Die Tests wurden bis zum völlig herunterverdünnten Harz und dann bis zum CTB-Zusatz fortgeführt, dem Punkt, wo der Schmelzenbruch bei immer höheren Schergeschwindigkeiten auftrat, die einen Endwert von 2900 s⁻¹ erreichten. Dies ist wahrscheinlich auf eine immer bessere Vermischung des Zusatzes in dem Harz zurückzuführen. Diese Daten sind in Tabelle VIII angegeben.

TABELLE VIII

Teflon® 100 FEP Fluoropolymerharz Maximale Schergeschwindigkeit (s^{-1}) für Schlauchextrusion mit glatter Oberfläche Schmelzextrusionstemperatur 383°C

		AD des Kerns	ID des Kerns
unvermishtes FEP 100		200A*	150A*
FEP 100 +	0,5% BN (SHP325)	1500A	1500A
FEP 100 +	0,55% BN (SHP325)**	1600A	1600A
FEP 100 +	0,25% BN (SHP325) + 110 ppm CTB***	2400A	2900A
FEP 100 +	800 ppm BaS-10*	2000B	2000B

*Kein Superscherungsfenster bei Tests bis zu 6000 s^{-1} mit unvermishtem T-100-Harz.

**Beim Extrusionstest aus einem Konzentrat mit 5% BN auf 9/1 herunterverdünnt, d. h. das Konzentrat wurde während des Auftretens der Extrusion in Entwistle-Extruder in der Schmelze vermischt.

***Bei einer früheren Extrusion vollständig herunterverdünnt, d. h. die Zusammensetzung wurde in einen Doppelschneckenextruder vermischt, um extrudierte Würfel aus der Zusammensetzung zu formen, und diese Zusammensetzung wurde dem Entwistle-Extruder zugeführt.

VERGLEICHBSPIEL 3

[0059] Entwistle-Extrusionstests an Teflon® TE 3100- und TE 4100-Harz unter Verwendung des Nokia-Maillefer-Kreuzkopfes führen bei den angegebenen Schergeschwindigkeiten zum Rohschmelzenbruchpunkt. Die maximale Drahtbeschichtungsgeschwindigkeit für eine endgültige FEP-Wanddicke von 0,1777 mm (0,007 Zoll) mit glatter Oberfläche am Innendurchmesser und am Außendurchmesser des Schmelzenkegels wird in der untenstehenden Tabelle aus der maximalen Schergeschwindigkeit berechnet.

	Innendurchmesser Kritische Schergeschwindigkeit in Maillefer- Kreuzkopfdüse von 3,0 mm (0,118 Zoll)	Kreuzkopf, Satz Nr. 1, max. Extrusionsgeschwindigkeit für 0,177 mm (7 Mil) Wanddicke auf AWG 24- Massivdraht (0,51 mm, 0,0201 Zoll)	Kreuzkopf, Satz Nr. 2, Testextrusionsaufbau für 0,177 mm (7 Mil) Wanddicke auf AWG 24- Massivdraht (0,51 mm, 0,0201 Zoll)
Harz und Schmelzenfließ- geschwindigkeit (MFR)	Spitze = 1,5 mm (0,60 Zoll) 371°C (700°F) (s^{-1})	Düse = 6,0 mm (0,238 Zoll) Spitze = 3,4 mm (0,135 Zoll)	3,7 mm (0,145 Zoll) 2,0 mm (0,078 Zoll)

		Streckverhältnis 51/1	Streckverhältnis 20/1
		Streckgleichgewicht = 1,04	Streckgleichgewicht = 1,10
TE 3100 18 MFR		104 m/min (343 Fuß/min)	27 m/min (87 Fuß/min)
TE 4100 22 MFR		186 m/min (610 Fuß/min)	47 m/min (154 Fuß/min)

BEISPIEL 5

[0060] Vergleichsbeispiel 3 wurde wiederholt, wobei aber das TE 3100 in der Schmelze mit einem Konzentrat vermischt wurde, das in einem Doppelschneckenextruder hergestellt wurde. Das Konzentrat enthielt 0,25% Bornitrid vom Typ SHP 325 und 110 ppm CTB. Es wurde mit zusätzlichem TE 3100 im Entwistle-Extruder herunterverdünnt und zu Würfeln mit einem Endgehalt von 0,06% BN und 27 ppm CTB und mit einer Schmelzenfließgeschwindigkeit von 18 geformt.

[0061] Dieses Harz wurde als unverschäumte Isolierung auf Draht extrudiert, wobei eine Düse von 3,68 mm (0,145 Zoll) und eine Spitze von 1,98 mm (0,078 Zoll) sowie ein Nokia-Maillefer-Kreuzkopf an einem 45 mm-Nokia-Maillefer-Extruder verwendet wurden. Die Extruderschnecke wies eine Standardkonstruktion auf.

Die Extrusionsbedingungen auf der 45 mm-Linie sind die folgenden:

hinten	hinten Mitte	Mitte	vorn Mitte	vorn	Klemme	Adapter	Kreuzkopf
602°F	700°F	700°F	700°F	700°F	685°F	684°F	755°F
(316°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(363°C)	(362°C)	(401°C)

[0062] Die Schneckendrehzahl betrug 20 U/min, die Schmelzentemperatur betrug 376°C (708°F), und der Schmelzendruck betrug 9,4 MPa.

[0063] Die Extrusion wurde mit einer Geschwindigkeit von 258 m/min (851 Fuß/min) erfolgreich durchgeführt, wobei man glatte innere und äußere Isolierungsflächen erhielt. Dies entspricht einer Schergeschwindigkeit von 2200 s^{-1} . Diese Schergeschwindigkeit und die Drahtgeschwindigkeit waren etwa zehnmal höher als die Werte, die bei der gleichen Düsen/Spitzen-Einrichtung unter Verwendung von unvermischem TE 3100 FEP-Harz und bei glattflächiger Drahtisolierung erreicht werden konnten. Die bei dem beschichteten Draht auftretende elektrische Defektzahl belief sich auf nur einen Defekt pro 909 m (3000 Fuß).

BEISPIEL 6

[0064] Vergleichsbeispiel 3 wurde wiederholt, wobei aber das TE 4100 aus einem Konzentrat, das auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt wurde, in der Schmelze vermischt wurde. Das Konzentrat enthielt 0,25% BN vom Typ HCV. Es wurde mit zusätzlichem TE 4100 im Entwistle-Extruder auf eine pelletierte Endzusammensetzung herunterverdünnt, die 0,05% BN und eine Schmelzenfließgeschwindigkeit von 23 aufwies.

[0065] In diesem Falle konnte das BN-modifizierte TE 4100-Harz mit 5000 s^{-1} und 609 m/min (2000 Fuß/min) extrudiert werden.

[0066] Die Extrusionsgeschwindigkeit von 609 m/min (2000 Fuß/min) betrug etwa das Dreizehnfache der Geschwindigkeit von 47 m/min (154 Fuß/min), die bei der Drahtisolierung mit glatter Oberfläche (Innendurchmesser und Außendurchmesser) mit dem unvermischtem TE 4100 bei der Werkzeugbestückung #2 der Tabelle erreicht wurde. Das Bornitrid-Mittel ermöglichte diese Extrusion mit höherer Geschwindigkeit bei niedriger Streckung (24/1) im Vergleichsbeispiel 3 und bei hoher Schergeschwindigkeit (4300 s^{-1}).

[0067] Die Extrusionsbedingungen auf der 45 mm-Nokia-Maillefer-Extrusionslinie waren die folgenden:

hinten	hinten Mitte	Mitte	vorn Mitte	vorn	Klemme	Adapter	Kreuzkopf
690°F	700°F	700°F	700°F	700°F	730°F	730°F	750°F
(366°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(388°C)	(388°C)	(399°C)

[0068] Die Schneckendrehzahl betrug 42, die Schmelzentemperatur 402°C (757°F) bei einem Schmelzendruck von 5,5 MPa beim Durchgang durch die Düse von 3,7 mm (0,154 Zoll) und die Spitze von 1,9 mm (0,75 Zoll).

[0069] Die Drahtisolierungen von Vergleichsbeispiel 3 und den Beispielen 5 und 6 waren unverschäumt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0070] LLDPE-Polyethylenharz DFDA 7047, eine Standardsubstanz bei rheologischen Untersuchungen, wurde zusammen mit einer mittels metallocen-katalysierten Polyethylenqualität mit der Bezeichnung Exact® 3028 für die Untersuchungen an unvermischten Grundharzen im Entwistle-Extruder eingesetzt. Der bei den Extrusionsuntersuchungen verwendete Nokia-Maillefer-Kreuzkopf hatte eine auf 3,10 mm vergrößerte Düsenöffnung, während die 1,92 mm-Spitze noch die gleiche Größe hatte, um ein unverschäumtes Schlauchextrudat herzustellen.

[0071] Bei Untersuchungen mit dem Labor-Rheometer weist jedes dieser Harze eine kritische Schergeschwindigkeit unter 100 s^{-1} auf. Bei Verwendung des Entwistle-Extruders wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

	Schergeschwindigkeit (s^{-1})	
	DFDA7047	Exact® 3028
Glattes Schlauchextrudat	70	44
Haifischhaut-Schmelzenbruchzone	114 bis 930	90 bis 144
Rohschmelzenbruchzone	1812 bis 3450	280 bis 2400

BEISPIELE 6 UND 7

[0072] Zusammensetzungen mit hohem Bornitridgehalt, die 1000 ppm CTB und 2, 5 und 10% Bornitrid vom Typ SHP 325 enthielten, ermöglichten alle die Herstellung von glattem unverschäumten Schlauch aus DFDA7047-Polyethylen bis zu einer Schergeschwindigkeit von etwa 1000 s^{-1} , was viel höher ist als die oben angegebene Schergeschwindigkeit von 114 s^{-1} für dieses Harz. Diese Zusammensetzungen wurden unter den Bedingungen von Tabelle I für Polyolefinharze eingesetzt.

[0073] Für die folgenden Zusammensetzungen aus Exact® 3028-Harz wurde gleichfalls festgestellt, daß sie bei 1000 s^{-1} glattflächigen unverschäumten Schlauch bilden.

- 1% Bornitrid, Typ SHP 325, und 500 ppm CTB
- 0,5% Bornitrid, Typ SHP 325, und 250 ppm CTB

[0074] Im Anschluß an diese Extrusion wurde eine Zusammensetzung, die das Exact®-Harz enthielt, das gleichfalls 0,05% Bornitrid vom Typ SHP 325 und 10 ppm CTB enthielt, über eine Zeitspanne von 2 Stunden bei 627 s^{-1} erfolgreich als unverschäumter Schlauch ohne jeden Schmelzenbruch extrudiert, im Vergleich zu nur 90 s^{-1} für das gleiche Harz, das keinen Keimbildner enthielt.

[0075] Anschließend wurde unvermishtes Exact® 3028-Harz als unverschäumter Schlauch bei der gleichen Schergeschwindigkeit über eine weitere Zeitspanne von 2 Stunden ohne jeden Schmelzenbruch extrudiert. Der Materialeinsatz im Extruder betrug 200 g Polyethylen. Bei dieser Schergeschwindigkeit betrug der Ausstoß in Gramm pro Minute 21 g/min oder 2520 Gramm in zwei Stunden. Das eingesetzte Harz im Extruder wechselte etwa zwölfmal während der zweistündigen Zeitspanne. Während dieses Durchlaufs mit unvermishtem 3028-Harz wurde der Anteil an BN und CTB im Extruder gegenüber dem vorherigen Durchlauf kontinuierlich auf viel kleinere Anteile verringert, z. B. verringerte sich der BN-Anteil von 0,005 auf 0,001 Gew.-%, und das Extrudat wies immer noch die extrudierbarkeitsverbessernde Wirkung von BN auf. Fotografien mit 1000-facher Vergrößerung zeigten nach diesem zweistündigen Durchlauf von unvermishtem 3028-Harz Bornitrid-Teilchen in der Außenfläche des Schlauchs.

BEISPIEL 8

[0076] LLDPE-Polyethylen GRSN7044-Harzpulver wurde bei dem in Tabelle I beschriebenen Folienextrusionsversuch mit und ohne Bornitrid-Zusatz beurteilt. Der bei dem unvermishtem Polyethylenharz bei 1240 s^{-1} auftretende Rohschmelzenbruch verschwand bei 0,2% (2000 ppm) Bornitrid vom Typ SHP 325 und 100 ppm CTB. Der Haifischhaut-Schmelzenbruch trat bei dem Polyethylenharz, das den Keimbildner enthielt, bis zum Testgrenzwert von 2800 s^{-1} auf, und der Rohschmelzenbruch trat niemals auf. Die Daten sind in Tabelle IX angegeben.

TABELLE IX
Folienextrusion von Polyethylen, Typ GRSN7047 ohne und mit Bornitrid-Zusatz

Rheologie Schergeschwindigkeit s^{-1}	unvermishtes GRSN 7047	GRSN 7047 0,2% BN, Typ SHP325 100 ppm CTB
200	glatt	nicht verarbeitet
440	Haifischhaut	Haifischhaut
1040	Haifischhaut	Haifischhaut
1380	Ruckgleiten	Haifischhaut
1600	Rohschmelzenbruch	Haifischhaut
2200	Rohschmelzenbruch	Haifischhaut
2600	Rohschmelzenbruch	Haifischhaut

[0077] In vielen Fällen bei der Produktion kann die Haifischhaut-Oberfläche mit ihrer Sandpapiertextur toleriert und in einigen, seltenen Fällen bevorzugt werden. Der Rohschmelzenbruch kann andererseits nicht toleriert werden, da die Oberfläche eine nicht akzeptierbare Oberflächenglätte aufweisen würde. Beim Rohschmelzenbruch würde ein nicht akzeptierbares Pulsieren des geschmolzenen Harzes bei der Schichtherstellung auftreten, das zu sehr unerwünschten Dickenschwankungen führt. Diese Beobachtungen gelten für alle thermoplastischen Polymere.

BEISPIEL 9

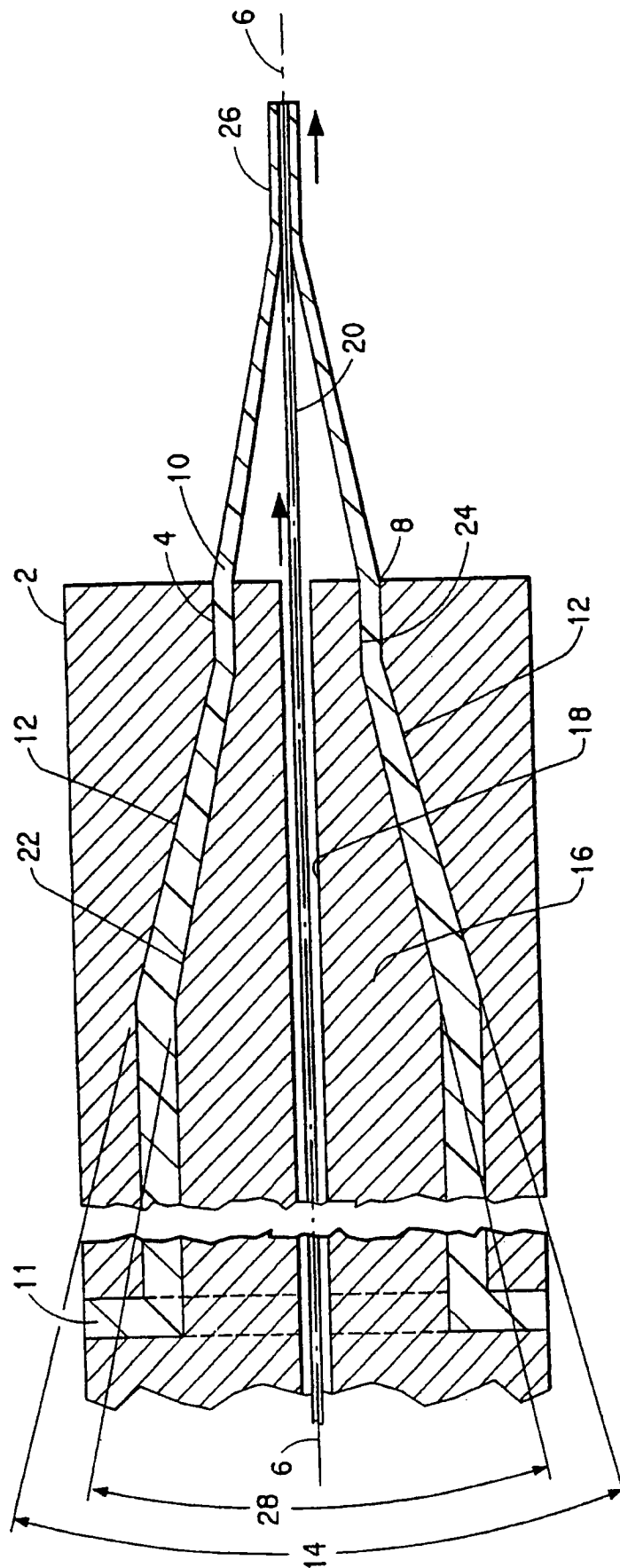
[0078] In diesem Beispiel ist das unverschäumte Extrudat wulstförmig (massives Extrudat), und die Extrusionsvorrichtung ist ein Rheometer mit einem Düseneinlaßwinkel von 90° und einem Durchmesser der Düsenöffnung von 0,762 mm, und das Länge-Durchmesser-Verhältnis der Düsenabquetschfläche betrug 40 : 1. In einem Versuch wurde TE 4100-Fluorpolymer als Polymer eingesetzt, das mit einer Schergeschwindigkeit bis zu 55 s^{-1} extrudiert werden konnte, bevor die Wulstoberfläche das Aussehen einer Haifischhaut aufwies. Die Schmelzentemperatur bei der Extrusion betrug 325°C . Dieser Versuch wurde wiederholt, wobei aber das TE 4100 vor dem Schmelzen mit Schaumstoffzellenkeimbildner vermischt wurde: 0,25 Gew.-% BN, 0,011 Gew.-% CTB und 0,008 Gew.-% BaS-10. Bis die Schergeschwindigkeit 70 s^{-1} erreichte, trat keine Oberflächenrauigkeit auf. Bei einem Anstieg der Schergeschwindigkeit bis zu etwa 70 s^{-1} war der Oberflächenrauigkeitsgrad (Ruckgleiten) für das Fluorpolymer, das keinen Schaumstoffzellenkeimbildner enthielt, viel niedriger als die Oberflächenrauigkeit, die bei einem Anstieg der Schergeschwindigkeit über 70 s^{-1} auftrat. Der Rohschmelzenbruch trat für das Harz ohne Schaumstoffzellenkeimbildner bei 1350 s^{-1} auf, während der Rohschmelzenbruch bei Vorhandensein des Harzes, das den Schaumstoffzellenkeimbildner enthielt, bis zu 1500 s^{-1} verzögert wurde.

[0079] Während frühere Rheometer-Extrusionen bei Vorhandensein des Schaumstoffzellenkeimbildners keine Verbesserung zeigten, weist die in dieser Versuchsreihe erzielte Verbesserung auf die Wirksamkeit der jeweiligen Wirkstoffe bei der Erzeugung einer laminaren Strömung in den Fällen hin, wo die Vorrichtung sonst nur eine turbulente Strömung hervorrufen könnte.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, aufweisend thermoplastisches Polymer und 0,001% bis 0,015 Gew.-% Bornitrid, wobei das thermoplastische Polymer ein Polypropylen, lineares Polyethylen oder ein Fluorpolymer ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer Perfluorpolymer ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, die zusätzlich darin über ein thermisch stabiles anorganisches Salz verfügt.,
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Konzentration des Salzes 0,002% bis 0,04 Gew.-% beträgt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Menge des Bornitrids 0,005% bis 0,01 Gew.-% beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



FIGURE