



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 237 517 A5

4(51) C 08 L 27/12
C 08 L 83/00
C 08 F 291/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 L / 278 784 4	(22)	19.07.85	(44)	16.07.86
(31)	8418591	(32)	20.07.84	(33)	GB

(71)	siehe (73)
(72)	Umpleby, Jeffrey, D.; Bullen, David J., GB
(73)	BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London, SW1W OSU, GB

(54)	Polymerzusammensetzung
------	------------------------

(57) Eine vernetzbare thermoplastische Polymerzusammensetzung, die aus einer für die Vernetzung durch Wärme- oder chemische Behandlung besonders gut geeigneten Komponente, z. B. einer peroxidhaltigen Polyolefinkomponente oder einem silanmodifizierten Polyolefin und einem Fluorkohlenwasserstoffpolymer besteht. Die Zusammensetzung kann zur Herstellung nützlicher Artikel, z. B. zur Kabelisolierung, thermogeformt werden, und das Vorhandensein des Fluorkohlenwasserstoffpolymeren (z. B. eines Copolymeren von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen) ergibt Gegenstände mit verbesserter Oberflächenbeschaffenheit.

Patentansprüche:

1. Vernetzbare thermoplastische Polymerzusammensetzung, **gekennzeichnet dadurch**, daß in ihr für die Vernetzung durch Wärme- oder chemische Behandlung gut geeignete Komponente und ein Fluorkohlenwasserstoffpolymer vorhanden ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Fluorkohlenwasserstoffpolymer bei einer im Bereich von 100 bis 300°C liegenden Temperatur schmilzt oder weich wird.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Fluorkohlenwasserstoffpolymer ein Atomverhältnis von Fluor zu Kohlenstoff von mindestens 1:2 aufweist.
4. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei dem Fluorkohlenwasserstoffpolymer um ein Homo- oder Copolymer aus einem oder mehreren von Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Chlortrifluorethylen, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen handelt.
5. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei dem Fluorkohlenwasserstoffpolymer um ein Copolymer von Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid handelt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der vernetzbaren Komponente um ein thermisch vernetzbares Gemisch aus einem organischen Polymer und einem organischen Peroxid handelt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der vernetzbaren Komponente um ein silan-modifiziertes Polymer mit durch Hydrolyse vernetzbaren hydrolysierbaren Gruppen handelt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Menge des verwendeten Fluorkohlenwasserstoffs im Bereich von 0,03 bis 0,4 Ma.-% in bezug auf die Masse der vernetzbaren Komponente liegt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Menge des Fluorkohlenwasserstoffpolymeren im Bereich von 100 bis 450 ppm in bezug auf die Masse der vernetzbaren Komponente liegt.
10. Vernetzbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie besteht aus:
 - a) einer vernetzbaren thermoplastischen Komponente, bei der es sich um ein silan-modifiziertes organisches Polymer mit an dessen Siliciumatome gebundenen hydrolysierbaren Gruppen handelt,
 - b) einem Fluorkohlenwasserstoffpolymer und
 - c) einem Silanolkondensationskatalysator als Teil der Komponente (a).
11. Verwendung der vernetzbaren thermoplastischen Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß man sie zur Herstellung von durch Extrudieren hergestellten oder von durch Extrudieren beschichteten Artikel verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft vernetzbare thermoplastische Polymerzusammensetzungen, die durch Wärme geformt werden können, zum Beispiel durch Extrudieren, und anschließend vernetzt werden, um Produkte mit verbesserten Eigenschaften zu gewinnen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Genauer gesagt betrifft die Erfindung thermoplastische Polymerzusammensetzungen, die sich gut für die Vernetzung durch thermische oder chemische Behandlung im Anschluß an das Thermoformen zu Fertig- oder Halbfertigprodukten eignen. Beispiele für bekannte Zusammensetzungen dieses Typs sind peroxidhaltige Polymerzusammensetzungen, die dadurch vernetzt werden können, daß aus ihnen durch Wärme geformte Produkte auf eine über der Thermoformungstemperatur liegende Temperatur erhitzt werden; und silan-modifizierte Polymere, die durch die Behandlung mit Wasser, im allgemeinen in Gegenwart eines Silanolkondensationskatalysators, im Anschluß an das Thermoformen des silan-modifizierten Polymeren vernetzt werden können.

Beispiele für thermoplastische Polymere, die durch Wärmebehandlung in Gegenwart von Peroxid vernetzt werden können, sind herkömmliche Polyethylene niedriger Dichte und mit Hilfe des Hochdruckverfahrens hergestellte Ethylenvinylacetatpolymere, hochdichtes Polyethylen und lineares Polyethylen niedriger Dichte. Die Peroxid-Modifikation thermoplastischer Polymere zur Erzeugung vernetzbarer Sorten kann beispielsweise durch Vermischen des Polymerpulvers oder der Pellets mit einem geeigneten organischen Peroxid unter Bedingungen vorgenommen werden, bei denen das Peroxid physikalisch in dem Polymer, zum Beispiel in der Mischzone eines Extruders oder eines ähnlichen Mischgerätes, dispergiert wird, und die Mischung anschließend (z. B. durch Extrudieren durch eine Düse) thermisch geformt wird, um Formartikel herzustellen. Die Artikel werden bei einer über der Thermoformungstemperatur liegenden Temperatur wärmebehandelt, um das Peroxid zu zersetzen und dadurch die Vernetzung des Polymeren herbeizuführen. Die Wahl eines geeigneten Peroxids für diesen Vorgang wird hauptsächlich durch die Tatsache bestimmt, daß das Peroxid bei Thermoformungstemperatur ziemlich beständig sein muß und sich zersetzen sollte, um die Vernetzung des Polymeren bei über der Thermoformungstemperatur, aber unter der Zersetzungstemperatur des Polymeren und vorzugsweise unter der Temperatur, bei der der erzeugte Artikel seine Maßhaltigkeit zu verlieren beginnt, liegenden Temperaturen herbeizuführen. Verfahren dieser Art werden zum Beispiel in GB-PS 831126, GB-PS 865384 und US-PS 4101512 beschrieben.

Thermoplastische silan-modifizierte Polymere sind organische Polymere, die hydrolysierbare Gruppen (an das Silicium gebunden) enthalten, die durch Hydrolyse vernetzt werden können, z. B. durch die Einwirkung von Wasser, vorzugsweise in Gegenwart eines Silanolkondensationskatalysators. Vernetzbare silan-modifizierte Copolymere können beispielsweise durch die Copolymerisierung ungesättigter organischer Monomere mit ungesättigten Silanverbindungen, die hydrolysierbare Gruppen enthalten, hergestellt werden. Beispiele von Copolymeren dieses Typs werden in GB-PS 2028831 und GB-PS 2039513

beschrieben, die die Herstellung von vernetzbaren Copolymeren von Ethylen und einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung durch Copolymerisieren der Monomere bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators betreffen. Weitere Beispiele von Copolymeren dieses Typs werden in GB-PS 1415194 beschrieben, die die Herstellung von vernetzbarem Copolymer durch Zusammenbringen von Ethylen, wahlweise mit andern olefinisch ungesättigtem Comonomer, und einer terminal ungesättigten Silanverbindung mit verschiedenen definierten Ziegler-Katalysatoren unter Polymerisationsbedingungen, bei denen vorzugsweise verhältnismäßig niedrige Temperaturen und Drücke angewandt werden, betrifft.

Eine weitere bekannte Möglichkeit zur Herstellung solcher vernetzbarer silan-modifizierter Polymere ist die Pffropfpolymerisierung einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung auf ein organisches Polymer, vorzugsweise in Gegenwart eines radikalischen Initiators. Beispiele für diese Verfahrensweise werden in GB-PS 1357549, GB-PS 1234034 und GB-PS 1286460 dargelegt. Das Pffropfpolymerisationsverfahren bildet die Grundlage der allgemein bekannten kommerziellen Technik „SIOPLAS“ (RTM) für die Herstellung vernetzbarer thermoplastischer Polymere. Bei dem allgemein bekannten Einstufenverfahren „MONOSIL“ (RTM) zur Herstellung vernetzbarer Zusammensetzungen dieser Art wird eine ethylenisch ungesättigte Silanverbindung in Gegenwart eines radikalischen Initiators und eines Silanolkondensationskatalysators auf ein organisches Polymer pffropfpolymerisiert. Bei diesem Prozeß wird die Pffropfreaktion gleichzeitig mit der Herstellung des Polymerartikels vorgenommen, indem beispielsweise das organische Polymer, die ungesättigte Silanverbindung, der Initiator und der Silanolkondensationskatalysator (wahlweise mit herkömmlichen Zusatzstoffen) in einen Extruder gefüllt werden, in dem die Pffropfreaktion stattfindet und ein vernetzbares Produkt direkt extrudiert wird.

Vernetzbare organische Polymere können zur Bildung einer großen Vielzahl nützlicher Artikel mit Hilfe herkömmlicher Thermoformtechniken, zum Beispiel Strangpreß-, Spritzpreß-, Blasform- und Folienblasverfahren, verarbeitet werden.

Ein Problem, das bei vernetzbaren thermoplastischen Zusammensetzungen der oben beschriebenen Arten auftritt, besteht darin, daß während des Thermoformens derartiger Zusammensetzungen zu nützlichen Artikeln eine vorzeitige Vernetzung stattfinden kann, beispielsweise durch thermische oder mechanische Einflüsse oder durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit oder anderen Verunreinigungen. Vorzeitige Vernetzung kann auch in „toten“ Räumen in Extrudern oder Düsen erfolgen, z. B. in Räumen, in denen sich Wirbel in der Schmelzflußbahn bilden oder in denen die Schmelze stagnieren kann. Vorzeitige Vernetzung in der thermoplastischen Polymerschmelze führt zu Unregelmäßigkeiten im fertigen thermogeformten Artikel, zum Beispiel zu sichtbaren Oberflächenfehlern, wie „Fischaugen“ und Streifigkeit bei extrudierten Produkten.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte vernetzbare thermoplastische Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung einer vernetzbaren thermoplastischen Polymerzusammensetzung, die stranggepreßt werden kann und Produkte mit besserer Oberflächenbeschaffenheit ergibt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Daher betrifft die Erfindung eine vernetzbare thermoplastische Polymerzusammensetzung, die eine Komponente, die sich für die Vernetzung durch eine thermische oder chemische Behandlung besonders eignet und ein Fluorkohlenwasserstoffpolymer enthält.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Zusammensetzung zur Herstellung bestimmter Artikel.

Die besonders für die Vernetzung durch thermische oder chemische Behandlung geeignete Komponente wird anschließend als die „vernetzbare Komponente“ bezeichnet.

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Fluorkohlenwasserstoffpolymer ist besonders dafür geeignet, eine schmelzspinnbare Mischung mit der vernetzbaren Komponente der Zusammensetzung zu bilden. Das Fluorkohlenwasserstoffpolymer schmilzt oder erweicht sich vorzugsweise bei einer im Bereich von 100 bis 300°C, besser im Bereich von 150 bis 250°C, liegenden Temperatur. Fluorkohlenwasserstoffhomo- und -copolymere, die sich besonders für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eignen, werden in der US-PS 3125547 beschrieben. Solche Homo- und Copolymere haben ein Atomverhältnis von Fluor zu Kohlenstoff von mindestens 1:2. Sie umfassen zum Beispiel Homo- und Copolymere aus einem oder mehreren Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Chlortrifluorethylen, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen. Copolymere dieser fluorierten Olefine mit umfluorierten Olefinen können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung unter der Voraussetzung verwendet werden, daß das Copolymer ein Atomverhältnis von Fluor zu Kohlenstoff von mindestens 1:2 enthält. Spezifische Beispiele für Fluorkohlenwasserstoffpolymere, die mit Erfolg für die Erfindung eingesetzt werden können, sind Telomere von Tetrafluorethylen, Telomere von Chlortrifluorethylen und Fluorkohlenwasserstoffelastomere, zum Beispiel Copolymere von Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung angewandte Menge von Fluorkohlenwasserstoffpolymer sollte möglichst im Bereich von 0,002 bis 2,0 Ma.-%, vorzugsweise 0,03 bis 0,4 Ma.-%, in bezug auf die Masse der vernetzbaren Komponente liegen. Wenn es sich bei der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten vernetzbaren Komponente um ein silan-modifiziertes Polymer handelt, dann wird besonders bevorzugt, eine im Bereich von 100 bis 450 ppm liegende Menge des Fluorkohlenwasserstoffpolymeren in bezug auf die Masse der vernetzbaren Komponente zu verwenden.

Das Fluorkohlenwasserstoffpolymer kann in die erfindungsgemäße vernetzbare Zusammensetzung unter Anwendung einer der herkömmlichen, im Fachgebiet üblichen Verschnitt- oder Mischtechniken eingearbeitet werden. Das Fluorkohlenwasserstoffpolymer kann zum Beispiel direkt in das vernetzbare silan-modifizierte Polymer oder in das zur Bildung der Basis eines peroxidvernetzbaaren Bestandteiles verwendete Polymermaterial eingearbeitet werden. Andererseits kann das Fluorkohlenwasserstoffpolymer mit thermoplastischem Polymer vermischt werden, zum Beispiel Polyethylen niedriger Dichte, um ein Vormischungskonzentrat zu bilden, das dann in die vernetzbare Komponente oder in einen Vorläufer der vernetzbaren Komponente, zum Beispiel das „Basis“-peroxid-vernetzbaare Polymer, vor dem Mischen mit Peroxid eingemischt werden kann.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhandene vernetzbare Komponente kann beispielsweise eine thermisch vernetzbare Mischung aus einem organischen Polymer und einem organischen Peroxid des oben beschriebenen Typs sein, oder ein silan-modifiziertes Polymer, das durch die Einwirkung von Wasser oder durch andere chemische Vorgänge vernetzbar ist. Im Falle der vernetzbaren Komponente aus einem organischen Polymer und einem organischen Peroxid ist das organische Polymer vorzugsweise ein Polyolefin oder ein Copolymer eines Olefins mit einem oder mehreren anderen Olefinen oder ungesättigten Estern. Besonders bevorzugte organische Polymere sind herkömmliches (Hochdruck)-Polyethylen niedriger Dichte, hochdichtes lineares Polyethylen, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Ethylen/Alkylacrylatcopolymer (z. B. Ethylen/Ethylacrylat), Ethylen/Alkylacrylcarboxylatcopolymer (z. B. Ethylen/Vinylacetat) und Mischungen von derartigen Polymeren und/oder Copolymeren. Die Konzentration von Peroxiden in solchen vernetzbaren Komponenten wird sich normalerweise im Rahmen der üblichen Fachpraxis halten, zum Beispiel wird der Peroxidgehalt normalerweise im Bereich von 0,05 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Ma.-%, in bezug auf die Masse von Peroxid plus organischem Polymer liegen.

Im Falle der vernetzbaren, ein silan-modifiziertes Polymer aufweisenden Komponente, kann diese beispielsweise ein Copolymer sein, da durch die Copolymerisierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer ungesättigten Silanverbindung, die hydrolysierbare Gruppen aufweist, hergestellt wurde, ein Pfropfcopolymer, das durch Aufpfropfen einer ungesättigten Silanverbindung, die hydrolysierbare Silangruppen aufweist, auf ein organisches Polymer hergestellt wurde, oder ein Copolymer sein, das durch einen Transveresterungsprozeß modifiziert wurde, damit es hydrolysierbare Silangruppen enthält (siehe beispielsweise EP 4752). Bevorzugte silan-modifizierte Polymere sind Copolymere, die durch die Copolymerisierung von Ethylen, wahlweise zusammen mit einem oder mehreren α -Olefinen, Vinylestern, Alkyl(meth)acrylaten, ungesättigten Nitrilen oder ungesättigten Ethern (z. B. Vinylethern) mit einer ungesättigten Silanverbindung in Gegenwart eines radikalischen Initiators hergestellt wurden. Bevorzugt werden auch Pfropfcopolymere, die durch Aufpfropfen einer ungesättigten Silanverbindung auf Polyethylen oder auf ein Copolymer von Ethylen mit einem oder mehreren α -Olefinen, Vinylestern, Alkyl(meth)acrylaten, ungesättigten Nitrilen oder ungesättigten Ethern (z. B. Vinylethern) durch Erhitzen des Polyethylens, oder Copolymeren von Ethylen mit der ungesättigten Silanverbindung in Gegenwart eines radikalischen Initiators, zum Beispiel eines organischen Peroxid hergestellt wurden. Das Polyethylen oder Copolymer von Ethylen kann zum Beispiel Polyethylen niedriger Dichte, Ethylen-Kohlenwasserstoffcopolymere niedriger Dichte (z. B. LLDPE), hochdichtes Polyethylen, Ethylen/Ethylacrylatcopolymer, Ethylen/Vinylacetatcopolymer oder Ethylenpropylenkautschuk (EPR) sein.

Das silan-modifizierte Polymer kann in situ in Gegenwart der anderen Komponente(n) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gebildet werden, zum Beispiel durch Aufpfropfen einer ungesättigten Silanverbindung auf das Polyethylen oder auf ein Copolymer von Ethylen des oben beschriebenen Typs in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators. Die mit dem Ethylen copolymerisierte oder mit dem Polyethylen oder dem Copolymer von Ethylen pfropfcopolymerisierte Silanverbindung ist vorzugsweise eine Verbindung mit der allgemeinen Formel $R^1SiR^2_nY_{3-n}$, worin R^1 eine ethylenisch ungesättigte Hydrocarbyl- oder Hydrocarbyloxygruppe darstellt; R^2 eine aliphatisch gesättigte Hydrocarbylgruppe darstellt; Y eine hydrolysierbare organische Gruppe darstellt; und n Null, 1 oder 2 ist. Bevorzugte ungesättigte Silanverbindungen für den Einsatz bei der Herstellung des Copolymeren oder Pfropfcopolymeren sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan.

Besonders für den Einsatz als die vernetzbare Komponente in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugte silan-modifizierte Polymere sind Copolymere, die durch Copolymerisierung von Ethylen, wahlweise zusammen mit bis zu 40 Ma.-% (in bezug auf Ethylen) zusätzlichem Monomer, das unter einem oder mehreren Vinylestern oder (Meth)acrylaten ausgewählt wurde, und einer unter Vinyltrialkoxysilanen und Vinyltriaethoxysilan ausgewählten ungesättigten Silanverbindung unter einem Druck zwischen 500 und 4000 bar und bei einer im Bereich von 150 bis 400°C liegenden Temperatur in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators hergestellt wurden.

Beim dem silan-modifizierten Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein Copolymer oder ein Pfropfcopolymer, das 0,1 bis 10 Ma.-%, am besten 0,5 bis 5 Ma.-%, copolymerisierte Einheiten der Silanverbindung enthält. Weitere Einzelheiten über silan-modifizierte Polymere, die sich für den erfindungsgemäßen Einsatz eignen, sind in GB-PS 2028831, GB-PS 2039513, GB-PS 1357549, GB-PS 1415194, GB-PS 1286460, GB-PS 12340334, US-PS 3225018 und EP-PS 4752 zu finden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Thermoformen beispielsweise als Strangpressen, Beschichten durch Extrudieren, Blasformen, Spritzgießen, Folienblasen oder Schlitzgießen ausgeführt werden. Das Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung stranggepreßter oder durch Extrudieren beschichteter Artikel, zum Beispiel von Rohr, Röhren, isoliertem Draht und isoliertem Kabel.

Bei einem besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel wird eine Vormischung hergestellt, die aus einem Vormischungs-Grundpolymer, zum Beispiel LDPE, LLDPE oder Ethylenalkylacrylatcopolymer, zusammen mit dem Fluorkohlenwasserstoffpolymer und wahlweisen Zusatzstoffen, zum Beispiel Antioxydationsmitteln, Füllstoffen, Metallentaktivatoren (z. B. Salicylaldehydoximen), Schmiermitteln, wasserfreien Inhibitoren, Schäummitteln, Flammenverzögerungsmitteln und Pigmenten besteht.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Aspekt wird eine vernetzbare Polymerzusammensetzung zur Verfügung gestellt, bestehend aus:

- (A) einer vernetzbaren thermoplastischen Komponente, bei der es sich um ein silan-modifiziertes organisches Polymer mit an dessen Siliciumatome gebundenen hydrolysierbaren Gruppen handelt;
- (B) einem Fluorkohlenwasserstoffpolymer des oben genannten Typs, und
- (C) einem Silanolkondensationskatalysator, bei dem es sich vorzugsweise um ein Dihydrocarbylzinn (IV)-carboxylat handelt. Dieser weitere erfindungsgemäße Aspekt umfaßt auch eine Vormischung für die Zugabe zu der vernetzbaren Komponente (A), wobei die Vormischung aus dem Fluorkohlenwasserstoffpolymer (B) und dem Silanolkondensationskatalysator (C), wahlweise mit (D) einem thermoplastischen Grundpolymer, besteht. Die Hydrocarbylgruppen in dem Dihydrocarbylzinn(IV)-carboxylat sind vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl oder Decyl. Die Carboxylatgruppen in der Zinnverbindung können beispielsweise durch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren zur Verfügung gestellt werden. Bevorzugte Dihydrocarbylzinnverbindungen umfassen Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndipalmitat, Dibutylzinndistearat, Dioctylzinndilaurat und Dibutylzinmaleat.

Dihydrocarbylzinn(IV)-carboxylate, in denen die Carboxylatfunktion durch eine Dicarbonsäure geschaffen wird, werden besonders bevorzugt (z. B. Dibutylzinnmaleat). Allgemein ist zu sagen, daß die Menge des verwendeten Dihydrocarbylzinn-carboxylate so ausreichend sein sollte, daß in der vernetzbaren Zusammensetzung eine im Bereich von 0,001 bis 3,0 Mol, vorzugsweise von 0,003 bis 0,05 Mol, liegende Konzentration je Mol Silyleinheiten in der vernetzbaren Komponente geschaffen wird. Die Menge der Zinnverbindung in der Vormischung wird im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 70 Ma.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 20 Ma.-%, in bezug auf die Masse der Vormischung liegen. Die Menge des Fluorkohlenwasserstoffpolymeren in der Vormischung kann beispielsweise 0,01 bis 95 Ma.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Ma.-%, in bezug auf die Masse der Vormischung betragen. Das wahlweise thermoplastische Grundpolymer (D) kann ein geeignetes organisches Polymer sein, das mit der vernetzbaren Komponente verträglich ist und damit schmelzvermischt werden kann. Beispiele für solche Grundpolymere (D) sind herkömmliches Polyethylen niedriger Dichte, Ethylen:Vinylacetatcopolymer, Ethylen/Ethylacrylatcopolymer, lineares Polyethylen niedriger Dichte und hochdichtes PE. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung und das erfindungsgemäße Verfahren können zur Erzeugung vernetzbarer thermogeformter Artikel mit beispielsweise verbesserten Oberflächenbeschaffenheiten und verringerter Neigung zu Gelfehlern angewandt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele 1 und 2 und Vergleichstests 1A und 2A

Es wurde eine Vormischung hergestellt, indem 2 Teile Fluorelastomerpellets Viton A (DuPont) und 98 Teile eines linearen Polyethylens niedriger Dichte (LL101AA BP Chemicias) in einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 von Werner und Pfleiderer bei einer Schneckendrehzahl von 200 U/min vermischt wurden. Die Extrudertemperatur betrug nahe der Trichterzone etwa 150°C und stieg am Extruderkopf auf 190°C an. Das Extrudieren wurde so ausgeführt, daß ein Strang gebildet wurde, der zur Gewinnung pelletisierter Vermischung zerschnitten wurde. Die pelletisierte Vormischung (5 Masseteile, die 1000 ppm Viton A in der fertigen Mischung entsprachen) wurde trocken mit 95 Masseteilen des zu testenden Polyethylens niedriger Dichte (von BP Chemicals) vermischt (siehe Tabelle 1) und in den Trichter eines Maillefer-Extruders, der mit einer 30-mm-Schnecke mit einem L/D von 30:1 und einem Kompressions-Düsenkopf zur Beschichtung von 1,5-mm²-Kupferdraht ausgerüstet war, gegeben. Das Temperaturprofil des Extruders und der Düse betrug 150-160-170-180-190-190-190°C, die Schneckendrehzahl 30 U/min und die Drahtabziehgeschwindigkeit 10 Meter pro Minute, so daß ein Kabel mit einem Außendurchmesser von 2,7 mm gewonnen wurde. Ein Gemisch (M) aus Vinyltrimethoxysilan (90 Teile), Dicumylperoxid (7,6 Teile) und Dibutylzinndilaurat (2,4 Teile) wurde so in die Trichteröffnung gepumpt, daß für 100 Teile Harz 1,8 Teile des Gemisch vorhanden waren. Unter identischen Bedingungen wurden Vergleichstests angestellt, mit dem Unterschied, daß auf die Viton-A-Vormischung verzichtet wurde. Die Kabelproben wurden in Wasser von 80°C eine Stunde lang ausgehärtet und der Wärmedehnungsprüfung nach IEC 540 (200°C, 20 N cm⁻², 15 Minuten) und der Zugfestigkeitsprüfung nach IEC 540 unterzogen. Viton A ist ein Copolymer mit der Formel (CF₂-CH₂)_n(CF₂-CF(CF₃))_m, worin n/m etwa 7/3 beträgt. DFDM 2951 und 5951 sind von BP Chemicals lieferbare Sorten von Polyethylen (niedriger Dichte).

Tabelle 1

	Beispiele		Vergleichstests	
	1	2	1A	2A
DFDM.2951	95	—	100	—
DFDM.5951	—	95	—	100
Fluorkohlenwasserstoff-Vormischung	5	5	—	—
Mischung M	1,8	1,8	1,8	1,8
Extruderenergiebedarf (Amp)	8	10	10	11
Oberflächenbeschaffenheit	glänzend	glänzend	matt	matt
	gut	gut	gut	gut
Wärmedehnung (%)	50	35	50	40
Bruchzugspannung (MPa)	17,1	17,1	16,2	16,9
Bruchdehnung (%)	330	300	330	300

Die Beispiele 1 und 2 zeigen den Einfluß des Fluorelastomeren auf die Senkung des Extruderenergiebedarfs und die Schaffung einer glänzenden Oberflächenbeschaffenheit des extrudierten Kabels, ohne daß eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften des Kabels zu verzeichnen ist.

Beispiele 3 bis 5 und Vergleichstest 3A

Für die Beispiele 3, 4 und 5 wurde Fluorelastomer Viton A (DuPont) in unterschiedlichen Anteilen in eine Vormischung eingearbeitet. Für den Vergleichstest wurde in die Vormischung kein Viton A eingearbeitet. Die genauen Formulierungen der Vormischung sind in Tabelle 2 zu finden. Die in Tabelle 2 aufgeführten Bestandteile wurden zur Herstellung einer Vormischung unter Verwendung eines ZSK 30 Doppelschneckenextruders von Werner und Pfleiderer bei einer Schneckendrehzahl von 200 U/min miteinander vermischt. Die Gesamtmenge der in jedem Beispiel und für den Test hergestellten Zusammensetzung

betrug 10 kg je Versuch. Die Extruderzylindertemperatur betrug nahe der Trichterzone etwa 140°C und erhöhte sich auf etwa 190°C am Extruderkopf. Das Extrudieren wurde so ausgeführt, daß ein Strang entstand, der zur Gewinnung der pelletisierten Vormischung zerschnitten wurde.

Die pelletisierte Vormischung (5 Masseteile) wurde trocken mit 95 Masseteilen eines silyl-modifizierten Polymeren vernischt, das durch Copolymerisierung von Ethylen mit Vinyltrimethoxysilan unter hohen Temperatur- und hohen Druckbedingungen unter Einsatz eines radikalischen Initiators hergestellt worden war. Das silyl-modifizierte Polymer (EVTMS) enthielt 1,8 Ma.-% copolymerisiertes Vinyltrimethoxysilan, hatte einen Schmelzindex (190°C, 2,16 kg Belastung) von 0,7 und eine Dichte von 923 kg/m³. Die Konzentrationen von Fluorelastomer in den Beispielen 3, 4 und 5 betrugen somit 500, 250 bzw. 100 ppm.

Die Trockenmischung wurde in den Trichter eines Francis-Schaw-Extruders gegeben, der mit einer 2 1/2-Zoll-Schnecke mit einem L/D von 23:1 und einem Düsendurchmesser von 2,2 mm ausgerüstet war, durch den ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,6 mm gezogen wurde. Die Düsentemperatur betrug 200°C und die Schneckendrehzahl 50 U/min. Der beschichtete Draht wurde mit 200 Metern/Minute abgenommen und ergab ein Kabel mit einem Außendurchmesser von 2,05 mm. Es wurde festgestellt, daß sich in den Beispielen 3, 4 und 5 weniger Ausschuß an der Düse als im Beispiel 3A ergab. Das Extruderkabel wurde durch Eintauchen in ein auf 80°C thermostatisiertes Wasserbad ausgehärtet.

Die visuelle Untersuchung der unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellten Kabel (Beispiele 3, 4 und 5) ergab, daß die Oberfläche der Kabel glatt und glänzend war (3 und 4 besser als 5), sogar nach einer Extrudierzeit von 1 Stunde. Andererseits wies aus der Zusammensetzung von Vergleichstest 3A hergestelltes Kabel eine matte Oberflächenbeschaffenheit und eine körnigere Oberfläche auf.

Alle Proben zeigten im wesentlichen identische Zugfestigkeits- und thermomechanische Eigenschaften, wodurch zu erkennen ist, daß das Fluorelastomer die Vernetzungsreaktion nicht beeinträchtigt.

Durch die Einarbeitung des Fluorelastomeren wird der Extruderenergiebedarf erheblich verringert.

Tabelle 2

Vormischungsformulierungen

		MB3	MB4	MB5	MB3A
Viton A		1,00	0,50	0,20	—
Dibutylzinnmaleat		0,75	0,75	0,75	0,75
Gleitmittel		1,5	1,5	1,5	1,5
Antioxydationsmittel		6,0	6,0	6,0	6,0
LDPE		90,75	91,25	91,55	91,75
	Extruder-Energiebedarf				
Beispiel 3 EVTMS	+ MB3(5%)	23		140	
Beispiel 4 EVTMS	+ MB4(5%)	24		150	
Beispiel 5 EVTMS	+ MB5(5%)	26		155	
Test 3A EVTMS	+ MB3A (5%)	26		158	
					Oberflächenbe- schaffenheit
					ausgezeichnet,
					glänzend
					ausgezeichnet,
					glänzend
					gut
					gut, matt