



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 627 A1

3(51) C 08 K 5/34
C 08 K 5/37
C 08 L 23/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 K / 251 193 1	(22)	24.05.83	(44)	13.02.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Häußler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stephan, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.; Schaar, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Neubauer, Eberhard; König, Siglind, Dr. Dipl.-Chem.; Kollecker, Roland, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse auf der Basis von Hochdruckpolyethylen für die Verarbeitung zu Isolierhüllen von Mittelspannungskabeln, die strahlenchemisch vernetzt werden können. Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine hohe thermische Belastbarkeit während der einzelnen Verarbeitungsstufen und ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten für die Polyethylenmasse sowie eine ausreichende Langzeitstabilität der Isolierschicht zu gewährleisten. Die Aufgabe wurde gelöst, indem dem Polyethylen ein Stabilisatorsystem zugesetzt wird, dessen Einzelkomponenten an sich einen störenden Einfluß auf die Verarbeitungsqualität und den durch Elektronenstrahlen ausgelösten Vernetzungsprozeß haben. Erfindungsgemäß wird die Einarbeitung von Alterungsstabilisatoren aus der Gruppe der oligomeren bzw. polymeren Chinolinverbindungen und von einem Stabilisator aus der Gruppe phenolischer Thioverbindungen in definierten Konzentrationsverhältnissen bei Massetemperaturen über 200 °C und bei hohem Durchsatz in einem Zweischnellenextruder mit einem l/d-Verhältnis über 15 vorgenommen. Durch eine derartige Verfahrensweise wird bei günstiger Verfahrensökonomie mit hohen Durchsätzen trotz extremer Temperaturbelastung ein Vercracken von Polymeranteilen verhindert und die Beeinflussung des Vernetzungsprozesses ausgeschlossen.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 627 A1

3(51) C 08 K 5/34
C 08 K 5/37
C 08 L 23/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 251 193 1 (22) 24.05.83 (44) 13.02.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD
(72) Häußler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stephan, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.; Schaar, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Neubauer, Eberhard; König, Siglind, Dr. Dipl.-Chem.; Kollecker, Roland, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse auf der Basis von Hochdruckpolyethylen für die Verarbeitung zu Isolierhüllen von Mittelspannungskabeln, die strahlenchemisch vernetzt werden können. Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine hohe thermische Belastbarkeit während der einzelnen Verarbeitungsstufen und ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten für die Polyethylenmasse sowie eine ausreichende Langzeitstabilität der Isolierschicht zu gewährleisten. Die Aufgabe wurde gelöst, indem dem Polyethylen ein Stabilisatorsystem zugesetzt wird, dessen Einzelkomponenten an sich einen störenden Einfluß auf die Verarbeitungsqualität und den durch Elektronenstrahlen ausgelösten Vernetzungsprozeß haben. Erfindungsgemäß wird die Einarbeitung von Alterungsstabilisatoren aus der Gruppe der oligomeren bzw. polymeren Chinolinverbindungen und von einem Stabilisator aus der Gruppe phenolischer Thioverbindungen in definierten Konzentrationsverhältnissen bei Massetemperaturen über 200 °C und bei hohem Durchsatz in einem Zweischnellenextruder mit einem l/d-Verhältnis über 15 vorgenommen. Durch eine derartige Verfahrensweise wird bei günstiger Verfahrensökonomie mit hohen Durchsätzen trotz extremer Temperaturbelastung ein Vercracken von Polymeranteilen verhindert und die Beeinflussung des Vernetzungsprozesses ausgeschlossen.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Zur PS Nr. 218 627

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 82 144

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Masse auf der Basis von Hochdruckpolyethylen, die in erster Linie auf dem Gebiet der Isolierung von Mittelspannungskabeln Verwendung findet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Anwendung von Polyethylen für die Isolierung von Starkstromkabeln ist bekannt. Entsprechend den konkreten Anforderungen bei der Verwendung der Kabel werden sowohl vernetzte als auch unernetzte Kabel gefertigt. Für vernetzte Kabelisolierungen ergibt sich durch bessere Wärmeformbeständigkeit die Möglichkeit höherer Temperaturbelastung im praktischen Einsatz. Unabdingbar ist allerdings in jedem Fall die Verwendung von Stabilisatoren, die eine vorzeitige Alterung der PE-Isolierung durch thermische Belastung verhindern.

Die Vernetzung wird in aller Regel durch Einbringen thermisch zersetzbarer Radikalbildner vor oder während des Verarbeitungs-

schrittes und Auslösen der chemischen Vernetzungsreaktion nach der Extrusion der Isolationsschicht durch Anwendung von Hitze und Druck realisiert.

Es ist jedoch auch bekannt, die Vernetzung ohne chemische Hilfskomponenten nur durch den Einfluß energiereicher Strahlung auf die Isolierschicht auszulösen. Dieses Verfahren hat vor allem den Vorteil, daß die einzusetzende PE-Masse von einfacher Zusammensetzung sein kann und eine vorzeitige Vernetzung im Verarbeitungsextruder auszuschließen ist. Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung oben genannter Radikalbildner entfallen und chemische Wechselwirkungen zwischen Stabilisator- und Vernetzungssystem sind bei der Rezepturfestlegung nicht zu berücksichtigen.

Für die Stabilisierung von Kabelisolationmassen auf Polyolefinbasis ist eine Vielzahl von Stoffen bekannt. In erster Linie handelt es sich um sterisch gehinderte Phenole, Thiophenole (z.B. US-PS 4238575, DE-OS 2261884), spezielle Harnstoffderivate (DE-OS 2704926), Phosphorverbindungen (US-PS 4130540) und Hydrazinabkömmlinge (DE-AS 2703558). Bevorzugt sind für die praktische Anwendung Mischungen aus einem Grundstabilisator (in der Regel phenolische Substanzen) und einer synergistisch wirkenden Schwefel oder Phosphor enthaltenden Zusatzkomponente (DD-PS 135393).

Bei der Stabilisierung strahlenchemisch zu vernetzender Polyolefine ergibt sich für die Stabilisatorauswahl zusätzlich zu den allgemein gültigen Forderungen nach guter Verträglichkeit und Dispergierbarkeit im Polymeren und nach geringer Migrationsneigung noch die Forderung nach möglichst geringer Beeinflussung des Vernetzungsvorganges während der Bestrahlung, d.h. die Vernetzungsausbeute sollte nicht vermindert werden und der Aufbau unerwünschter Raumladungen sollte unterbleiben. Als besonders geeignet für die Erfüllung dieser Kriterien sind aminische Stabilisatoren bekannt (DE-OS 2139599). Nachteilig macht sich bei dieser Stoffklasse allerdings bemerkbar, daß bereits bei einer kurzzeitigen Temperaturbelastung von mehr als

160 bis 180°C keine ausreichende stabilisierende Wirkung gegenüber Abbau- und Vernetzungserscheinungen mehr garantiert werden kann. Auch unerwünschte Verfärbungen sind häufig zu beobachten. Als ungeeignet für die Strahlenvernetzung sind vor allem Thiophenole einzuschätzen, weil gerade diese Stoffklasse die Vernetzungsausbeute mindert bzw. bei höherer Bestrahlungsdichte zu Fehlstellen und zu Teilentladungen in der Isolierschicht beiträgt.

Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung soll einen Weg aufzeigen, nach dem auf ökonomisch günstige Weise eine homogene Polyethylenmasse für das Einsatzgebiet strahlenchemisch vernetzter Kabelisolierungen, vorzugsweise im Mittel- und Hochspannungsbereich, hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Spezialsorte für die Kabelisolierung zu entwickeln. Es sind insbesondere die thermische Belastbarkeit der Polyethylenmasse zu erhöhen, ein wirksamer Alterungsschutz der mechanischen Festigkeit und ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten bei der Extrusion zu gewährleisten.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse aus Hochdruckpolyethylen, Stabilisator und gegebenenfalls weiteren Modifikatoren, die strahlenchemisch vernetzt werden kann und die durch Einarbeitung eines Stabilisators bei Massetemperaturen über 200°C in einem Zweischnellenextruder mit einem Länge - Durchmesser - Verhältnis über 15 und einem Durchsatz von über 700 kg/h hergestellt wird, wobei erfindungsgemäß als Stabilisator mehr als 1000ppm oligomere oder polymere Stoffe vom Chinolintyp und weniger als 200ppm einer phenolischen Thioverbindung, jeweils bezogen auf die Polyethylenmasse, eingesetzt werden.

Der technologische Schritt der nachträglichen Schmelzehmogenisierung für die Polyethylengrundsorte ist erforderlich, um bei der Kabelextrusion eine gleichmäßig glatte Isolieroberfläche zu garantieren. Diese bildet eine wichtige Voraussetzung für die Verhinderung von Hohlräumen zwischen den einzelnen Schichten der Leiterumhüllung und schließt damit eine Ursache für mögliche Teilentladungen aus.

Diese Nachverarbeitungsstufe ist aus naheliegenden Gründen gleichzeitig für die Einarbeitung der erforderlichen Hilfsstoffe zu nutzen. Dabei sind hohe Scherkräfte für die ausreichende Polymerhomogenisierung und für eine gleichmäßige Verteilung der Hilfsstoffe anzustreben. Eine an sich günstige Verfahrensökonomie bei hohen Durchsätzen ist verbunden mit hohen Masstemperaturen und damit der Gefahr des Vercrackens von Polymeranteilen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß ein ansonsten für die Strahlenvernetzung ungeeignetes Stabilisatorsystem in der beanspruchten Zusammensetzung in der Lage ist, die Polymermasse sowohl bei extremer Temperatur- und Scherbelastung vor thermooxidativer Schädigung zu schützen als auch ohne negative Beeinflussung des Vernetzungsprozesses der Polymermasse eine Langzeitstabilisierung zu garantieren.

Geeignete Stabilisatoren für den höheren Konzentrationsbereich sind oligomere bzw. polymere Chinolinabkömmlinge (I) einzeln oder auch als Gemisch mit einem Molekulargewicht vorzugsweise von 350 bis etwa 600 g/mol und für den unteren Konzentrationsbereich phenolische Thioverbindungen (II), vorzugsweise mit einem Anteil von 80 bis 150 Masse-ppm im Endprodukt.

Als Beispiele seien genannt für

Stabilisator I: 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (1),
2,2,4-Trimethyl-6-ethoxi-1,2-dihydrochinolin (2),
2,2,4-Trimethyl-6-phenoxi-1,2-dihydrochinolin (3)
jeweils in oligomerer Form bzw. als Mischung der Oligomeren mit der monomeren Grundform;

Stabilisator II: 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol)(4),
4,4'-Thiobis-(2-methyl-6-tert.-butylphenol)(5),
2,2'-Thiobis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol)(6),
2,2'-Thiobis-(2-alpha-methylbenzyl-4-methyl-phenol)(7),
Bis-(4-hydroxi-3,5-di-tert.-butylbenzyl)-sulfid
(8),
2,2'-Thiobis-(4,6-di-beta-amylphenol)(9).

Eine besonders günstige Verfahrensweise ergibt sich bei der Einhaltung von Molverhältnissen der Stabilisatoren untereinander von 5:1 bis 8:1.

Die Stabilisatoren der Gruppe II sind bekannt als Vernetzungsinhibitoren, bei der Elektronenstrahlvernetzung außerdem Ursache des unerwünschten Aufbaus von Raumladungen.

Überraschenderweise kann mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise die Wirkung dieser Stabilisatorkomponente während der Bestrahlung der extrudierten Isolierschicht völlig unterdrückt werden, während die Wirksamkeit der zugesetzten Stabilisatormenge I durch die harte thermische Beanspruchung des Materials während der Homogenisierung und bei der Kabelextrusion nicht beeinflußt wird und als Langzeitwirkung im fertigen Kabel erhalten bleibt, obwohl gerade diese Stoffklasse im Reinzustand eine geringe thermische Beständigkeit aufweist. Offenbar gibt es eine bevorzugte Wechselwirkung zwischen dem im Polyethylen absorbierten Sauerstoff und dem Stabilisator II.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann also neben der ökonomisch günstigen Nachverarbeitungsvariante mit hohem Durchsatz und hoher Temperatur außerdem eine Minimierung des Stabilisatorgehaltes erfolgen. Der Gehalt an Stabilisator II ersetzt bei gleichbleibender Stabilität des Endproduktes eine größere Menge des Stabilisators I, wie es in den Ausführungsbeispielen ersichtlich wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der positiven Beeinflussung des Verarbeitungsverhaltens.

Gegenüber beispielsweise der alleinigen Verwendung einer der Stabilisatorkomponenten kann der Gehalt an Produktinhomogenitäten, die sich während der Extrusion am heißen Düsenpalt des Werkzeugs absetzen und zu unerwünschten Oberflächenrauigkeiten führen, drastisch gesenkt werden. Damit werden Störungen im Produktionsprozeß vermieden. Eventuell noch erforderliche Werkzeugreinigungen können in jedem Fall mit dem Wechsel der Kabelrollen oder der Entnahme von Prüfstücken koordiniert werden.

Die einzusetzenden Stoffe sollten vorteilhafterweise nur in besonders reiner Form Verwendung finden. Für das Polyethylen bedeutet das beispielsweise, daß keine heterogenen oder verfärbten organischen Verunreinigungen mit Korngrößen über etwa 0,3mm enthalten sind. Die Verwendung von Siebpaketen in den Extrudern ist zu empfehlen.

Ausführungsbeispiele

Die in der Tabelle 1 dargestellten Varianten für die Erzeugung stabilisierter Polyethylene wurden auf Zweisechneckenextrudern mit Länge - Durchmesser - Verhältnissen von 20 (Beispiele 3 und 4) bzw. 15 (Beispiele 1, 2, 5 und 6) ausgeführt. In allen Fällen wurden die Stabilisatoren in Pulverform in der angegebenen Konzentration zunächst dem Polyethylengranulat beigemischt und diese Mischung dann in die Einzugszone der Extruder dosiert.

Die Verarbeitung der so hergestellten Produkte erfolgte unter identischen Bedingungen zu 20 kV - Kabeln. Die Ausprüfungsergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 1

Konzentration /Ma-%/		Daten zur Homogenisierung	
Stabilisator I	Stabilisator II	Temperatur am Extruder- ausgang /°C/	Durchsatz /kg/h/
1	0,2 (1)	-	140
2	0,12 (1)	-	140
3	0,12 (1)	0,015 (5)	290
4	0,12 (1)	-	280
5	-	0,12 (5)	140
6	als Vergleichsbeispiel mit 0,1 % Diphenylparaphenyl- diamin		140
			300

Tabelle 2

Belastbarkeit gegenüber Spannungs- stößen	Alterungs- verhalten der vernetzten Isolierung ⁺	Zeit bis zur Aus- bildung störender Ablagerungen am Werkzeug	sonstige Bemerkungen
1	hoch	mittel - gut	kurz
			Ausschwitz- des Stabilisators
2	mittel - hoch	mittel	sehr kurz
3	hoch	gut	sehr lang
4	mittel - hoch	schlecht	sehr kurz
5	gering	mittel	mittel
6	mittel - hoch	schlecht	mittel
			Ausschwitz- des Stabilisators

⁺ ermittelt anhand der Änderung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung an Prüfkörpern aus der Isolierschicht während 10 d Wärmelagerung bei 135°C

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyethylenmasse aus Hochdruckpolyethylen, Stabilisator und gegebenenfalls weiteren Modifikatoren, die strahlenchemisch vernetzt werden kann, durch Einarbeiten eines Stabilisators bei Massetemperaturen über 200°C in einem Zweischnckenextruder mit einem Länge - Durchmesser - Verhältnis über 15 und einem Durchsatz von über 700 kg/h, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mehr als 1000 ppm oligomere oder polymere Stoffe vom Chinolintyp und weniger als 200 ppm einer phenolischen Thioverbindung, jeweils bezogen auf Polyethylenmasse, eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolische Thioverbindung in einer Konzentration von 80 bis 150 Masse-ppm, bezogen auf das Endprodukt, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der beiden Stabilisatoren im Endprodukt zwischen 5:1 und 8:1 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator vom Chinolintyp ein Molekulargewicht von 350 bis 600 aufweist.