

Sol-Gel-Verfahren zur Einbettung von Fremdstoffen in Polyolefinpartikel

## Einmischung durch Entmischung

Über einen Sol-Gel-Prozess können feinteilige Partikel aus Polyolefingranulaten in einem einstufigen Prozess hergestellt werden. Diese Partikel lassen sich außerdem mit Fremdstoffen beladen. Sie sind scherstabil und schützen den Inhalt vor Umwelteinflüssen und der Reaktion mit anderen Bestandteilen.



Expandierbare Mikrosphären eingebettet in Polyolefinpartikel bei 130, 140, 150 und 160 °C © IKTR

Die Einbettung von Fremdstoffen in Polyolefinpartikel bietet einige Vorteile. Flüssigkeiten und Feststoffe lassen sich dadurch immobilisieren und empfindliche Stoffe bis zum erwünschten Freisetzungzeitpunkt versiegeln. Sie können auf diese Weise vor vorzeitigen Reaktionen mit Licht, der Atmosphäre und aufgrund von Temperaturschwankungen oder Wechselwirkungen mit Formulierungsbestandteilen geschützt werden. Dem Anwender eröffnen sich dadurch zusätzliche Verarbei-

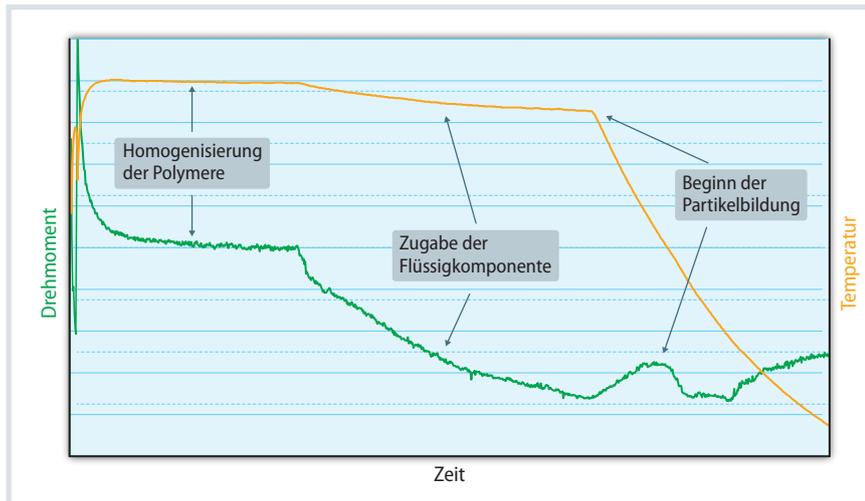
tungsstrategien und technische Ausstattungsmöglichkeiten von Produkten. Von Vorteil ist insbesondere die Scherstabilität der Polyolefinpartikel.

Das Institut für Kunststofftechnologie und -recycling (IKTR) in Weißandt-Gölzau beschäftigt sich unter anderem mit der Herstellung feinteiliger Partikel aus Polyolefinen bzw. Polyolefin-Copolymeren. Genutzt wird dafür ein Sol-Gel-Verfahren, das es ermöglicht, unter Verwendung von marktüblichen Verarbeitungsmethoden wie Kneten und Extrusion, feinteilige

Polyolefinpartikel im Größenbereich von 0,5-100 µm herzustellen.

### Der Sol-Gel-Prozess mit Polyolefinen

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von feinteiligen Polyolefinpartikeln im Sol-Gel-Verfahren (**Bild 1**) dienen handelsübliche Polyolefingranulate, die in Mischsystemen wie Knetern und Extrudern aufgeschmolzen und im schmelzflüssigen Zustand mit einer geeigneten Flüssigphase versetzt werden. Die verwendete



**Bild 1.** Schema des Sol-Gel-Verfahrens: Mit diesem lassen sich feinteilige Polyolefinpartikel im Größenbereich von 0,5 bis 100 µm herstellen. Quelle: IKTR; Grafik: © Hanser

Flüssigphase wird dabei so gewählt, dass sie bei Raumtemperatur chemisch unverträglich mit dem verwendeten Polymer ist. Um die Aufnahme eines polaren Agens in einer unpolaren Schmelze zu ermöglichen, werden spezielle Rezepturbestandteile verwendet. Nach ausreichender Homogenisierung wird die Schmelze abgekühlt, wobei eine Entmischung der Rezepturbestandteile infolge chemischer Unverträglichkeit einsetzt und sich feinteilige Partikel ausbilden. Die Begriffe Sol und Gel stellen Übergangszustände bei der Entmischung der Schmelze dar.

Zu Beginn des Abkühlprozesses liegt eine verdünnte Schmelze aus Polyolefinen, der Flüssigphase und weiteren Hilfsmitteln vor. Beim fortwährenden Abkühlen der Schmelze verlässt die Flüssigphase kontinuierlich die Schmelze, wobei in Wechselwirkung mit Rezepturbestandteilen ein Gel-Zustand erreicht wird. Nach weiterem Abkühlen ergibt sich schließlich ein Sol-Zustand in Form eines feuchten Pulvers. Die Partikelbildung

während des Abkühlvorgangs erfolgt spontan bei einer kritischen Temperatur. Nach der Deagglomeration der abgekühlten Mischung bleibt ein farbloses Pulver aus feinteiligen Polyolefinpartikeln zurück. Die Partikel sind anders als bei einer Emulsionspolymerisation nicht ausschließlich sphärisch, sondern oft unregelmäßig geformt. Die erforderliche Deagglomeration wird gleichzeitig zur Auswaschung der Flüssigphase aus den generierten Polyolefinpartikeln genutzt. Aufgrund spezieller Mischungsbestandteile sind die erhaltenen feinteiligen Polyolefinpartikel rieselfähig und damit dosierbar.

### Modifizierung des Prozesses

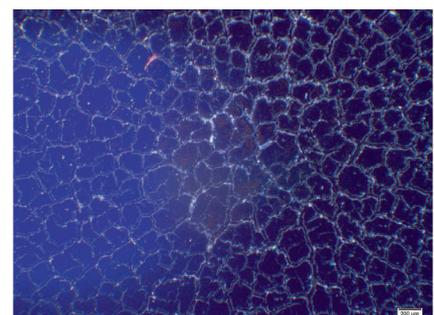
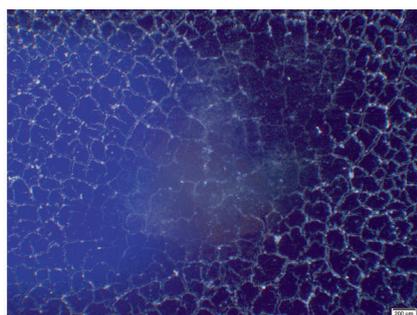
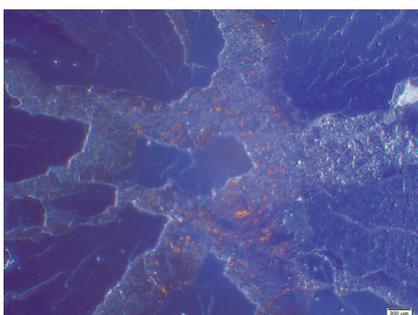
Bisher wurden die auf diese Weise erhaltenen Partikel in Plastisolen auf Basis von Polyolefinen verwendet, die als Alternative zu PVC-Plastisolen, weichmacher-, chlor- und schwermetallfrei sind [1]. Dazu wurde die gelartige Masse, bestehend aus Polyolefinpartikeln und der Flüssig-

phase, mit Dispergiermitteln, bevorzugt Acrylat- und Methacrylatmonomeren, sowie Radikalstartern versetzt und mittels Dissolver zu einer gelierbaren Paste verarbeitet. Sie kann auf vergleichbare Weise wie PVC-Plastisole appliziert werden.

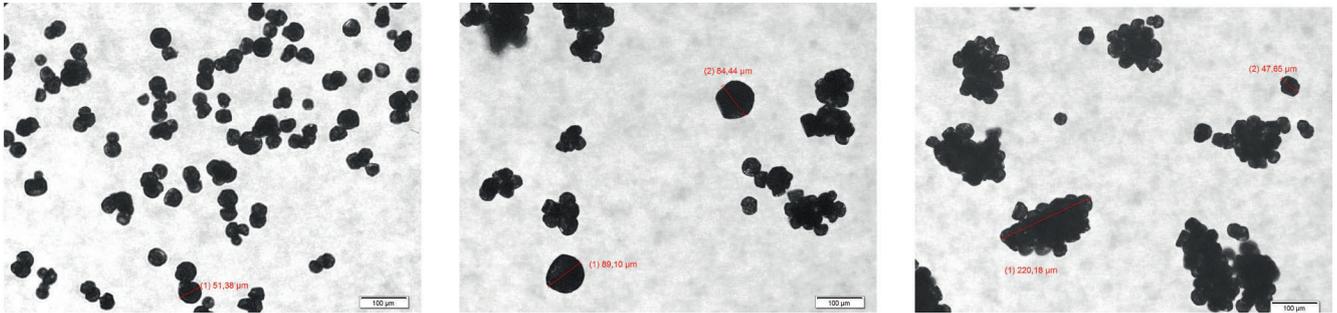
In einer Weiterentwicklung wurden die feinteiligen Polyolefinpartikel aus der im Sol-Gel-Verfahren erhaltenen gelartigen Masse isoliert bzw. der Verarbeitungsprozess dahingehend modifiziert, dass die Pulver in situ entstehen. Diese können z.B. als Schlagzähmodifizierer in Pulverlacken auf PUR-Basis eingesetzt werden [2]. Die feinteiligen Partikel aus Polyolefincopolymeren gehen während des Lackhärtungsprozesses eine chemische Bindung mit dem PUR-Pulverlack ein, wodurch einwirkende Energie innerhalb der Beschichtung dissipiert werden kann (**Bild 2**). Die erforderliche Additivmenge beträgt ca. 3 Ma.-%. Der Zusatz des Schlagzähadditivs erfolgt nach der Konfektionierung des Pulverlacks. Der Verarbeiter hat dadurch die Wahl herkömmliche und bei Bedarf additivierte Pulverlacke anzubieten, ohne bestehende Rezepturen oder Verarbeitungsparameter anpassen zu müssen.

### Einbringung der Fremdstoffe direkt in die Schmelze möglich

In der aktuellen Entwicklungsstufe wurde der Herstellungsprozess der feinteiligen Polyolefinpartikel modifiziert, indem im Zuge des Herstellvorgangs Fremdstoffe in die Polyolefinschmelze eingebracht werden [3]. Diese werden anschließend in den entstehenden Polyolefinpartikeln eingelagert (**Bild 3**). Die Einbringung des Fremdstoffs kann direkt in die Schmelze, in die flüssigkeitshaltige Schmelze oder während des Abkühlprozesses vor Beginn der Partikelbildung erfolgen. »



**Bild 2.** Vergleich der Schlagprüfung an PUR-Pulverlacken: Die einwirkende Schlagenergie wird in den additivierten Pulverlacken (2) und (3) besser dissipiert als in der Referenzprobe (1). © IKTR



**Bild 3.** Polyolefinpartikel nach Einbettung von Fremdstoff: Der Sol-Gel-Prozess erzeugt ein breites Partikelgrößenspektrum (Links: < 63 µm; Mitte: < 90 µm; Rechts: < 125 µm). © IKTR

Die erhaltenen additvierten Polyolefinpartikel liegen nach der Deagglomeration in feinteiliger Form vor und sind rieselfähig (**Bild 4**).

Inerte Feststoffe lassen sich bis zu einem Masseanteil von 40 % in die Polyolefinpartikel einbringen, Reaktivkomponenten je nach Grad ihrer Polarität in geringerem Umfang. Flüssige unpolare Fremdstoffe können in höherer Konzentration eingebracht werden als polare Flüssigkeiten. Die Fremdstoffe enthaltenen feinteiligen Polyolefinpartikel lassen sich mittels eines Dissolvers in eine flüssige Formulierung, beispielsweise eine Harzkomponente, eintragen. Die Partikel können aufgrund der elastischen Einbettung bei hohen Scherraten in der Formulierung homogen verteilt werden, ohne dass die Fremdstoffe vorzeitig austreten. Die thermische und mechanische Belastung der Fremdstoffe im Formulierungsprozess wird vermindert. Aufgrund der Einbettung der Fremdstoffe in den Polyolefinpartikeln sowie der unregelmäßi-

gen Form der Partikel können sich Viskosität und Fließverhalten der Formulierung in Abhängigkeit von der eingebrachten Partikelmenge verändern.

### **Zeitlich verzögerte Freisetzung der Fremdstoffe**

Das Aufschmelzen der Polyolefinpartikel sowie die damit verbundene Freisetzung der Fremdstoffe erfolgt ab Temperaturen von ca. 90 - 130 °C. Untersuchungen an mit Fremdstoffen beladenen Polyolefinpartikeln haben gezeigt, dass die Freisetzung der Fremdstoffe nicht schlagartig erfolgt. Kleinere Partikel erweichen schneller als größere Partikel, was zu einer zeitlich verzögerten Freisetzung der Fremdstoffe führt. Das kann von Vorteil sein, wenn Reaktivkomponenten dosiert freigesetzt werden sollen, aber ein zu schneller Molmassenaufbau verhindert werden soll.

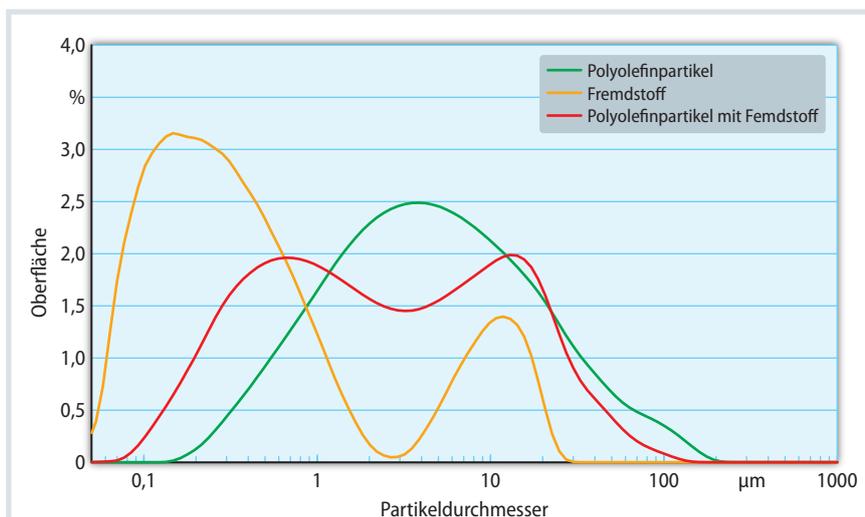
In Abhängigkeit von der Partikelgröße erfolgt eine angepasste Beladung der

Polyolefinpartikel mit den Fremdstoffen. Beispielsweise führt die Einbettung von physikalischen Treibmitteln in die Polyolefinpartikel einerseits zu kleineren Partikeln, die lediglich eine Treibmittelsphäre enthalten, andererseits aber gleichzeitig zu größeren Partikeln, die teilweise zwei oder mehrere Treibmittelsphären enthalten (**Titelbild**). Durch Siebung können die rieselfähigen Polyolefinpartikel fraktioniert werden, damit sie eine vergleichbare Fremdstoffmenge aufweisen.

### **Partikel verbessern die Schlagzähigkeit**

Nach dem Aufschmelzen der Polyolefinpartikel und der Fremdstofffreisetzung in einer Formulierung verbleiben die aufgeschmolzenen Polyolefine in der gelierten oder vernetzten Formulierung. Je nach Mischbarkeit mit der Formulierung können sich dabei Mikrodomänen aus Polyolefinen ausbilden. Die Polymerpartikel verfügen neben der gesättigten Hauptkette über reaktionsfähige funktionelle Seitenketten. Mit Hilfe dieser können die zurückbleibenden Einbettungsmaterialien über chemische Bindungen in die aushärtende Formulierung eingebunden werden. Durch die Einbindung in die Formulierung kann es neben der Wirkstofffreisetzung zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit, der Haftung auf verschiedenen Untergründen, einer erhöhten Widerstandsfähigkeit gegen Spannungsrisse sowie einer verbesserten Flexibilisierung der Formulierung kommen. Auf ähnliche Weise lassen sich die Fremdstoff enthaltenden Partikel in eine Polymerschmelze einbringen. Somit ist eine gezielte Einbringung an einem bestimmten Punkt des Extrusionsvorgangs möglich.

Die im Sol-Gel-Prozess hergestellten mit Fremdstoffen beladenen Polyolefin-



**Bild 4.** Beispielhafte Partikelverteilung im Sol-Gel-Prozess und in Gegenwart von Fremdstoff

Quelle: IKTR; Grafik: © Hanser

partikel sind farblos, rieselfähig und mit polaren Dispergiermitteln benetzbar, wodurch man stabile Dispersionen erhält. Bei der Lagerung sowie vor dem Aufschmelzen bietet die Polyolefineinbettung den Fremdstoffen einen chemischen und physikalischen Schutz, insbesondere vor Oxidation, Licht, Formulierungsbestandteilen sowie bei Temperaturschwankungen. Die geringe Partikelgröße erlaubt die Einarbeitung der Partikel in flüssige Formulierungen über branchenübliche Rühraggregate wie einen Dissolver. Dabei wird der Fremdstoff thermisch und mechanisch weniger stark belastet, als bei direkter Dosierung und zudem vor Formulierungsbestandteilen geschützt. Alternativ können die Polyolefinpartikel in schmelzbare Formulierungen mittels Extrusion, als Bestandteil einer Kautschukrezeptur, eingebracht werden. Die Freisetzung der Fremdstoffe erfolgt im

Moment des Aufschmelzens des Einbettungsmaterials ab ca. 90 °C. Die Freisetzung der Fremdstoffe erfolgt nicht schlagartig, sondern in Abhängigkeit von der Partikelgröße über einen Temperaturbereich von bis zu 25 K.

Die chemische Anbindung des Einbettungsmaterials kann die Kraftaufnahme der Formulierung durch Übertragung auf die Kautschukteilchen verbessern. Dementsprechend können die nach der Fremdstofffreisetzung in der Formulierung verbleibenden Einbettungsmaterialien als zusätzliche Schlagzähmodifizierer, Haftverbesserer oder Flexibilisatoren dienen, wenn die Formulierung geeignete reaktive Gruppen für eine Anbindung aufweist. Infolge der chemischen Anbindung des Einbettungsmaterials an die Formulierung als auch an den Fremdstoff selbst wird eine Immobilisierung der Fremdstoffe in der

Formulierung erzielt, wodurch eine Migration der Fremdstoffe erschwert wird. Das Einbettungsmaterial besteht aus polar modifizierten Polyolefinen, die nach dem Aufschmelzvorgang die Bedruckbarkeit und Oberflächenhaftung der Formulierung verbessern können. ■

## Info

### Autor

**Dipl.-Chem. Thomas Kraberg** ist seit 2004 am IKTR in Weißandt-Gölzau tätig und forscht dort schwerpunktmäßig an Fragestellungen zur Bildung feinteiliger Partikel aus Polyolefinen sowie deren Verwendung.

### Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter

[www.kunststoffe.de/onlinearchiv](http://www.kunststoffe.de/onlinearchiv)

## Produktion mit Ökostrom und erneuerbaren Rohstoffen

# Covestro produziert klimaneutrales Polycarbonat

Der Werkstoffhersteller Covestro bietet ab sofort klimaneutrales Polycarbonat (PC) an. Es entstammt dem Makrolon-Produktangebot des Unternehmens und wird im Covestro-Werk in Uerdingen produziert. Die PC-Typen sind dem Kunststoffhersteller zufolge von der Wiege bis zum Werkstor (Cradle-to-Gate) klimaneutral. Erreicht wird das durch die Verwendung von erneuerbarem Strom für die Produktion und der Nutzung von Rohstoffen, die aus massenbilanzierten Bioabfällen und Reststoffen stammen.

Seitdem Covestro Ende vergangenen Jahres die ISCC-Plus-Massenbilanzertifizierung für zwei seiner europäischen Standorte erhalten hat, liefert das Unternehmen PC, die zum Teil aus erneuerbaren Rohstoffen stammen. Diese werden über den Massenbilanzansatz zugeschrieben und sollen dadurch zu einer deutlichen Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks führen. Für sein Werk in Uerdingen hat der Kunststoffhersteller nun Herkunftsnachweise aus Photovoltaikanlagen in Deutschland erworben. Sie sind Covestro zufolge auf den spezifischen Strombedarf ausgewählter massenbilanzierter Produkte sowohl für die Chlorelektrolyse – die für die Her-

stellung von PC unerlässlich ist – als auch für andere Prozessschritte abgestimmt. Dadurch können diese PC klimaneutral hergestellt werden.

### Ökostrom als Schlüsselfaktor

„Das ist ein wichtiger Meilenstein auf dem Weg zu einer vollständigen Kreislaufwirtschaft. Wir haben einen großen Schritt nach vorne gemacht, um unseren Kunden zu helfen, ihre Nachhaltigkeitsziele zu erreichen, indem wir ein klimaneutrales Produkt anbieten, das gleichzeitig eine Drop-in-Lösung ist“, kommentierte Lily Wang, Leiterin des Segments Engineering Plastics bei Covestro, die Einführung.

Die auf diese Weise produzierten PC sollen über die gleichen Eigenschaften wie Polymere aus fossilen Quellen verfügen. Sie können dem Unternehmen zufolge ohne Änderung der Produktionsprozesse und Arbeitsabläufe hergestellt werden. Covestro stellt seit einiger Zeit schrittweise seine Produktion auf alternative Rohstoffquellen und die Nutzung erneuerbarer Energien um. Dafür hat das Unternehmen etwa 2019 den nach eigenen Angaben weltweit größten Liefer-



Für die Produktion seiner klimaneutralen PC setzt Covestro auf massenbilanzertifizierte erneuerbare Rohstoffe und erneuerbare Energien. © Covestro

vertrag für Offshore-Windenergie mit dem Energiekonzern Ørsted unterzeichnet. Dadurch soll ab 2025 ein erheblicher Teil des Strombedarfs von Covestro in Deutschland mit Windenergie aus der Nordsee gedeckt werden. Auch den Strombedarf seines Standorts in Antwerpen möchte das Unternehmen zukünftig verstärkt aus Windkraftanlagen beziehen. Dafür wurde ein Liefervertrag für Ökostrom mit Engie unterzeichnet.

[www.covestro.com](http://www.covestro.com)