

Innovative, rußgefüllte Compounds und Masterbatche an der Schnittstelle zwischen Kunststoff- und Farbenindustrie

Anwendungen der Caparol NEFA MB Masterbatche in thermoplastischen Elastomeren – Teil 1

M. Hübner, I. Schaar

Dispersive und distributive Mischvorgänge sind ein wesentlicher Bestandteil bei der Herstellung thermoplastischer Masterbatche und Compounds. Zur Compoundierung werden überwiegend kontinuierlich arbeitende Doppelschneckenextruder und Knetersysteme eingesetzt. Eine wesentliche Einschränkung dieser Mischaggregate ist die limitierte Verweilzeit der zu mischenden Komponenten. Caparol Industrial Solutions GmbH ist ein Unternehmen, das sich auf die Herstellung von vor allem flüssigen und pastösen Pigment- und Additivkonzentraten spezialisiert hat. Bei der Produktion dieser Konzentrate kommen besonders diskontinuierlich arbeitende Misch- und Dispergieraggregate wie beispielsweise Walzwerke, Butterfly-Mischer oder Dissolver zum Einsatz. In diesem Spannungsfeld entstehen die elektrisch leitfähigen Rußcompounds und Masterbatche der Produktgruppe NEFA MB EL. Durch die Kombination von diskontinuierlichen Mischern und Doppelschneckenextrudern gelingt es, auf Basis von SEBS-Copolymeren sehr hochgefüllte und leitfähige Performance-Konzentrate herzustellen. Charakteristisch für Compounds der Produktgruppe NEFA MB EL sind spezifische elektrische Widerstände von weniger als $1 \Omega\cdot\text{cm}$ (gemessen nach DIN EN ISO 3915), bei Härten im Bereich von Shore A 80 bis Shore D 60 und einer Reißdehnung von mehr als 400 %. Als Masterbatch eingesetzt, lassen sich mit NEFA MB EL-Konzentraten elektrostatisch ableitende Eigenschaften in TPVs beispielsweise ab einer Zugabekonzentration von nur 25 % erzielen.

Dispersive and distributive mixing processes are a major element in the manufacture of thermoplastic masterbatches and compounds. Continuously working twin-screw extruders and kneader systems are mainly used for compounding. A crucial restriction of these mixing machines is the limited dwell time of the components to be mixed. Caparol Industrial Solutions GmbH is a company that has specialised in the manufacture of primarily liquid and paste-form pigment and additive concentrates. Discontinuously working mixing and dispersion machines, such as roller mills, butterfly mixers or dissolvers are used in particular in the production of these concentrates. This is where the electrically conductive carbon black compounds and masterbatches of the NEFA MB EL product group come into play. The combination of discontinuous mixers and twin-screw extruders can manufacture very highly filled, conductive performance concentrates on the basis of SEBS copolymers. Compounds in the NEFA MB EL product group are characterised by specific electrical resistances less than one $1 \Omega\cdot\text{cm}$ (measured according to DIN EN ISO 3915) with hardnesses in the range of Shore A 80 to Shore D 60 and elongations at break of more than 400 %. Used as a masterbatch, electrostatically dispersive properties can be achieved with NEFA MB EL concentrations in TPVs, for example, from an adding concentration of just 25 %.

Dr.-Ing. Matthias Hübner
Produkt Manager Masterbatches
matthias.huebner@caparol-cis.de

Isabel Schaar
Research & Development Masterbatches

Caparol Industrial Solutions GmbH,
Grimma-Nerchau
www.caparol-cis.de

Alle Abbildungen und Tabellen wurden, sofern nicht anders angegeben, freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

1 Einleitung

Konventionelle thermoplastische Polymerwerkstoffe sind aufgrund ihrer chemischen Struktur elektrische Isolatoren. Diverse Anwendungen von Kunststoffen, beispielsweise im Bereich der Elektrotechnik oder des Explosionsschutzes, verlangen aber eine Ableit- oder im eingeschränkten Maße auch eine Leitfähigkeit von Kunststoffen. Hierzu werden Polymerwerkstoffe häufig mit kohlenstoffbasierten Additiven wie zum Beispiel Rußen oder Graphiten modifiziert. Damit eine funktionelle ableit- oder leitfähige Ausrüstung des Kunststoffes ermöglicht werden kann, muss sich ein kontaktierendes

Netzwerk des Füllstoffes durch den Werkstoff hindurch ausbilden. Man spricht auch von der Perkolations des Füllstoffes. Das ist auch die Ursache dafür, dass eine elektrostatische Ableitfähigkeit mit spezifischen Durchgangswiderständen im Bereich von weniger als $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ erst ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration sehr sprunghaft erreicht werden kann (**Abb. 1**). Der Füllstoffanteil zum Erreichen des Perkolationsbereiches ist dabei stark abhängig von der Struktur, Form und Größe der leitfähigen Füllstoffe aber auch von der Zusammensetzung und Morphologie der Matrixpolymere und den Verarbeitungs- bzw. Herstellungsbedingungen. Nach dem Überschreiten des Perkolationsbereiches nimmt

der spezifische Widerstand eines Compounds durch Erhöhung des Füllstoffanteils stetig ab, da sich immer mehr leitfähige Bahnen durch den Werkstoff hindurch bilden können. Gleichzeitig werden mit Erhöhung des Füllstoffanteils auch immer mehr Makromoleküle zur Benetzung der Partikeloberflächen benötigt und somit in Ihren Bewegungsfreiheiten eingeschränkt. Infolgedessen kommt es mit steigendem Füllstoffanteil zu einer zunehmenden Steifigkeit des Compounds, welche mit einer Reduktion der Elastizität und der Duktilität einhergeht.

bei kommen üblicherweise Doppelschneckenextruder oder auch kontinuierlich arbeitende Knetersysteme zum Einsatz. Ein limitierender Faktor dieser kontinuierlich arbeitenden Systeme ist die beschränkte Verweilzeit der Komponenten in der Mischphase, insbesondere wenn es um die wichtigen Dispergier- und Benetzungsprozesse des Füllstoffes geht. Hier

Abb. 1: Spezifischer Widerstand der rußgefüllten Compounds als Funktion der Füllstoffkonzentration

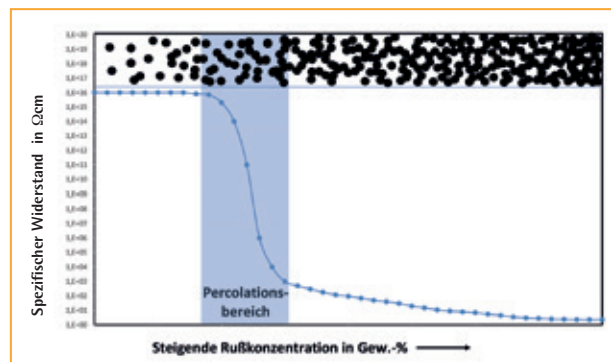
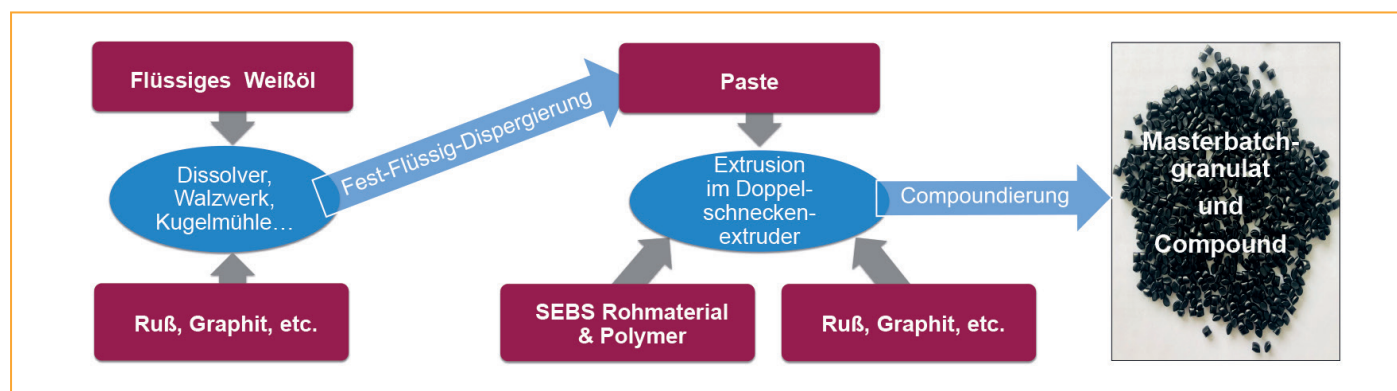


Abb. 2: Innovatives Herstellungsverfahren für hochleitfähige NEFA MB Masterbatche



Insbesondere bei thermoplastischen Elastomeren stellt dieser Zusammenhang eine Herausforderung dar, wenn es darum geht, Systeme mit sehr geringen spezifischen Widerständen zu erzeugen. Die hierzu benötigten hohen Füllstoffkonzentrationen schränken die Beweglichkeit der elastischen Phase deutlich ein, wodurch es schwierig ist, weiche und elastische TPEs herzustellen, die gleichzeitig über geringe spezifische Widerstände im Bereich von weniger als 5 Ω·cm verfügen.

2 Die Herstellung macht den Unterschied

In diesem Spannungsfeld stellen die von Caparol Industrial Solutions GmbH entwickelten und produzierten Rußcompounds und -masterbatche eine interessante Ergänzung und Erweiterung zu kommerziell bestehenden Produkten in diesem Bereich dar. Der konventionelle Weg zur Erzeugung von Rußcompounds ist die Compoundierung einzelner oder mehrerer Polymere zusammen mit funktionellen Füllstoffen. Da-

setzt das spezielle Herstellungsverfahren der NEFA MB Compounds an. Anders als bei klassischen Compounds erfolgt die Herstellung von NEFA MB Produkten in zwei voneinander getrennten Prozessschritten (Abb. 2).

Zunächst werden der Ruß oder ein anderer leitfähiger Füllstoff in einem klassischen Fest-Flüssig-Dispergiervorgang zusammen mit Weißöl zu einer Paste verarbeitet. Weißöl ist ein konventioneller Bestandteil von SEBS-Compounds. Üblicherweise kommen hierfür 3-Walzwerke (Abb. 3) oder Butterfly-Mischer zum Einsatz (Abb. 4). In diesem verweilzeitunabhängigen Dispergierschritt wird der leitfähige Füllstoff im Weißöl sehr feinteilig verteilt. Zudem wird der Füllstoff effektiv durch das Weißöl benetzt. In einem zweiten Prozessschritt wird die Paste zusammen mit den anderen Compoundbestandteilen wie SEBS, einem zusätzlichen Anteil an leitfähigem Füllstoff und ggf. anderen Polymeren in einem Doppelschneckenextruder zum fertigen Compoundgranulat verarbeitet. Durch die Vordispergierung und die Vorbenetzung des Rußes mit Weißöl kann während der Compoundierung

der Ruß besser und effektiver in die Polymermatrix eingearbeitet und verteilt werden. Zudem lassen sich durch die Vorbenetzung im Vergleich zum einstufigen Herstellungsverfahren größere Füllstoffmengen in die Matrix einarbeiten.

Auf diesem Weg entstehen elektrisch leitfähige Compounds mit herausragenden Eigenschaften, die sich insbesondere durch sehr hohe Füllstoffkonzentrationen auszeichnen. So ist es möglich, beispielsweise spezielle Leitfähigkeitsruße mit spezifischen Oberflächen von über 1.000 m²/g mit bis zu 30 Gew.-% in die NEFA MB EL-Compounds einzuarbeiten. Bei konventionellen technischen Rußen mit spezifischen Oberflächen im Bereich von 20 bis 200 m²/g sind sogar Füllgrade von bis zu 60 Gew.-% möglich.

3 Rußcompounds und -masterbatche mit herausragenden Eigenschaften

Durch die hohen spezifischen Beladungen mit leitfähigen Füllstoffen zeichnen sich

NEFA MB EL-Compounds zum einen durch sehr niedrige spezifische Oberflächen- und Durchgangswiderstände im Bereich von 0,5 bis 5 Ω -cm aus. Zum anderen lassen sich die Produkte auch sehr gut als Masterbatche verwenden, um Polymerwerkstoffe mit ei-

ner permanenten elektrostatischen Ableitfähigkeit auszurüsten. Anders als etablierte Masterbatche auf Rußbasis sind NEFA MB EL-Compounds aber trotz der hohen Rußkonzentrationen immer noch sehr elastisch und duktil. Dies lässt sich insbesondere durch die verbesserte Dispergierung des leitfähigen Füllstoffes begründen. Daher eignen sich die Masterbatchsysteme besonders für die Modifizierung von thermoplastischen Elastomeren. Bedingt durch die Kettenstruktur der Styrol-Ethenbuten-Styrol-Blockcopolymeren sind die Masterbatche dabei grundsätzlich kompatibel mit styrolbasierten TPS und thermoplastischen Elastomeren auf olefinischer Basis (TPO oder TPV). Aber auch thermoplastische Elastomere mit höherer Polarität wie

TPC, TPA oder TPU können sehr gut mit NEFA MB EL-Konzentraten modifiziert werden.

Abb. 3: 3-Walzwerk

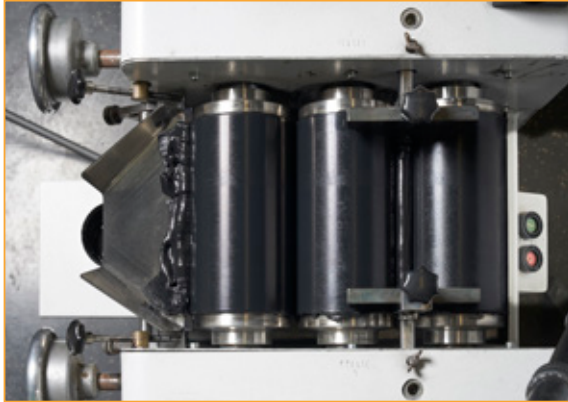


Abb. 4: Butterfly-Mischer

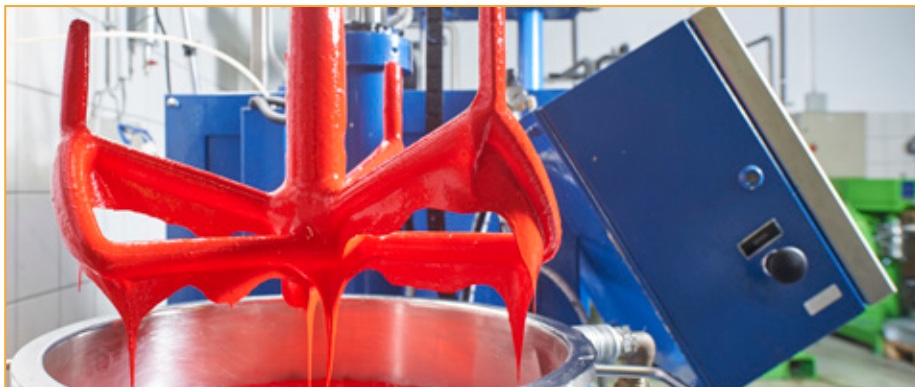


Abb. 5: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von NEFA MB EL 23381

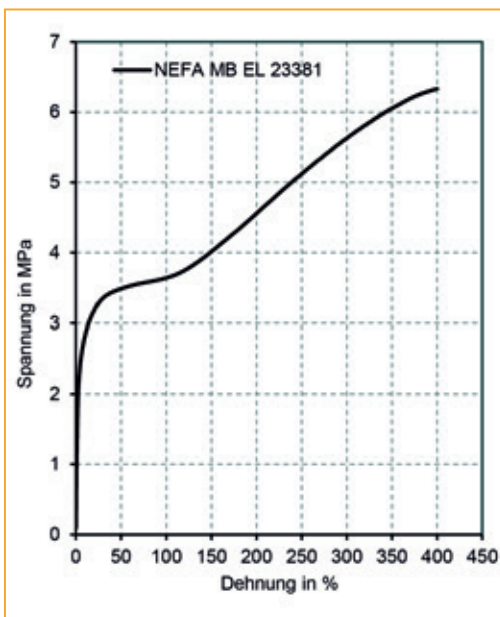


Abb. 6: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von TPU A80 und einem Compound mit NEFA MB EL 23381

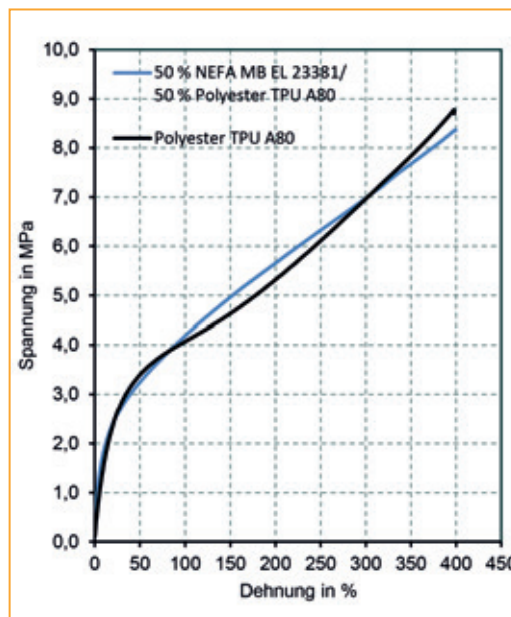


Abbildung 5 und **Tabelle 1** zeigen das Spannungs-Dehnungs-Verhalten sowie einige charakteristische Messwerte einer typischen Compoundvariante, dem NEFA MB EL 23381. Das Material verfügt über einen Leitrußanteil von 26 Gew.-% bei einer spezifischen BET-Oberfläche des Rußes von 1.000 m²/g. Bezogen auf den hohen Rußfüllgrad zeigt NEFA MB EL 23381 ein außerordentliches Maß an Elastizität und Duktilität. Besonders hervorzuheben ist der geringe Oberflächenwiderstand des Compounds von weniger als 2 Ω -cm, bei einer Reißdehnung von mehr als 400 %. Damit sind NEFA MB EL-Compounds nicht mehr nur als klassische, antistatische Kunststoffmischungen anzusehen. Vielmehr können die Compounds auch funktionelle Aufgaben übernehmen, wenn es beispielsweise um das Übertragen von geringen elektrischen Leistungen oder Schaltströmen geht.

Abbildung 6 und **Abbildung 7** sowie **Tabelle 1** zeigen anhand von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen und einigen spezifischen Kennwerten Beispiele für die Verwendung des NEFA MB EL 23381 als Masterbatch zur elektrostatischen Ausrüstung anderer TPE-Werkstoffe. Sowohl in TPV A55 als auch im polyesterbasierten TPU A80 kann das SEBS-basierte Masterbatch ohne weitere Additive

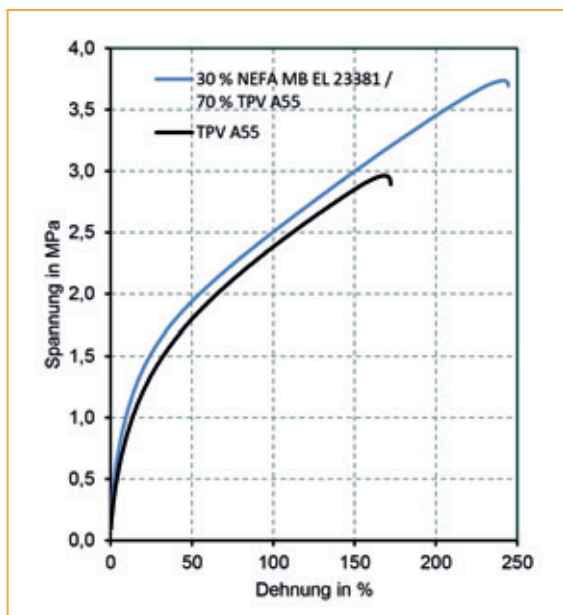
eingearbeitet werden. Dabei wird mit Zugabekonzentrationen von 30 bis 50 Gew.-% eine elektrostatische Ausrüstung der thermoplastischen Elastomere erzielt, die charakterisiert über den Oberflächenwiderstand im Bereich kleiner 1.000 Ω liegt. Insbesondere die mechanischen Eigenschaften und die Härte der Mischungen werden trotz der rußbasierten, elektrostatischen Additivierung nur geringfügig beeinflusst. Dies ist ein wesentlicher Vorteil der NEFA MB EL-Masterbatche.

4 Zusammenfassung

Aus der Kombination von verschiedenen Misch- und Dispergierverfahren an der Schnittstelle der

Farben- und Kunststoffindustrie entstehen Synergien, die zu besonderen Masterbatches und Compounds führen.

Abb. 7: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von TPV A55 und einem Compound mit NEFA MB EL 23381



Sind sehr hohe Füllgrade bei einer hervorragenden Dispergiertüte im Fokus einer Masterbatch- oder Compoundanwendung, so ist das Herstellungsverfahren der NEFA MB EL-Produkte ein innovativer Lösungsansatz für die Produktentwicklung.

Die gezeigten Beispiele sollen nur einen Einblick in die Möglichkeiten der NEFA MB EL-Compounds geben. Durch die gezielte Wahl und Kombination der leitfähigen Füllstoffe und auch der Basisrohstoffe wie SEBS, Polymer und Weißöl kann eine große Bandbreite an mechanischen, rheologischen und elektrischen Eigenschaften der Werkstoffe und Masterbatches abgebildet werden. Im Fokus der Compounds steht dabei aber stets die mehrstufige Fertigungstechnologie, die eine besondere Füllstoffdispergierung ermöglicht.

Über das Unternehmen

Die Caparol Industrial Solutions GmbH (CIS) ist ein Tochterunternehmen der DAW SE, Ober-Ramstadt, und entwickelt und produziert am Standort Grimma-Nerchau/Sachsen hochwertige Farb- und Additivkonzentrate in allen Konsistenzen für eine Vielzahl von Anwendungen. Neben dem herausragenden Pigmentierungs-Know-how ist die Dispergierung von Feststoffen in flüssigen und pastösen Trägersystemen die Kernkompetenz von CIS.

Die DAW ist der größte private Hersteller von Baufarben und Wärmedämmung in Europa. Im Jahr 2018 erzielte das Unternehmen mit rund 5.800 Mitarbeitern einen Gesamtumsatz von 1,4 Mrd. EUR. International ist das Unternehmen in mehr als 40 Ländern vertreten und verfügt über 25 Produktionsstandorte weltweit.

Tab. 1: Gemessene spezifische Werte für TPV und TPU und Compounds mit NEFA MB EL

Eigenschaft	NEFA MB EL 23381	Polyester TPU A80	50 % NEFA MB EL 23381 in Polyester TPU A80	TPV A55	30 % NEFA MB EL 23381 in TPV A55
Oberflächenwiderstand in Ω	1,9	$> 10^{12}$	250	$> 10^{12}$	80
Härte Shore A	85	78	76	56	64
Spannung bei 50 % Dehnung in Mpa	3,49	3,38	3,22	1,79	1,94
Spannung bei 300 % Dehnung in MPa	5,63	6,94	6,97	/	/

magnetisch
für Kunststoff

Der führende
Marktplatz der
Kunststoff-Industrie

www.plasticker.de

- **Kostenfreier, internationaler Handel** mit Rohstoffen, Maschinen & Produkten.
- **Tägliche Nachrichten** über alles Wichtige aus der Branche und von den Märkten.
- **Aktuelle Marktpreise** für Kunststoffe.
- **Verzeichnis der Anbieter** von Maschinen, Lohnarbeiten, Rohstoffen und Dienstleistungen.
- **Zentraler Stellenmarkt** für die Fach- und Führungskräfte der Kunststoff-Industrie.

Aktuell • Schnell • Kompetent

plasticker
the home of plastics