



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 046 571 A1** 2007.04.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 046 571.4**

(22) Anmeldetag: **22.09.2005**

(43) Offenlegungstag: **12.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 77/00** (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:

**Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE; Klüpfel,
Bernd, Dr., 01277 Dresden, DE; Ehrenstein,
Gottfried Wilhelm, Prof. Dr., 90427 Nürnberg, DE;
Dallner, Claus Manfred, 91052 Erlangen, DE;
Künkel, Rolf, Dipl.-Ing., 91054 Erlangen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 41 23 963 A1

DE 37 88 031 T2

US2005/01 81 162 A1

US 63 16 534 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Polyamid(PA)-Polyethylen(PE)-Materialien, wie sie beispielsweise als PA-PE-Tribomaterialien zum Einsatz kommen können, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, Polyamid-Polyethylen-Materialien als Tribowerkstoff mit niedrigen Gleitreibungszahlen und einer erhöhten Verschleißfestigkeit und ein einfaches Verfahren anzugeben.

Gelöst wird die Aufgabe durch Polyamid-Polyethylen-Materialien, bestehend aus Polyamid und Polyethylen im Verhältnis 75 : 25 bis 99 : 1, wobei das Polyethylen in der Polyamid-Matrix kompatibilisiert und sehr fein verteilt ist und das Polyethylen mindestens verzweigt/teilvernetzt bis vollständig vernetzt und das Polyamid höchstens verzweigt vorliegt.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Polyethylen-Materialien, bei dem Polyamid mit Polyethylen unter scherenden Bedingungen in der Schmelzphase compoundiert wird und nach der Dispergierung der Polyethylen-Phase in der Polyamid-Matrix das Compound einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt oder eine radikalische Vernetzung durchgeführt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Polyamid(PA)-Polyethylen(PE)-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase, wie sie beispielsweise als PA-PE-Tribomaterialien, wie Gleitlager, Zahnräder, Förder- und Transportsystemen, Gelenken, Gleitschienen, Gleitfolien, Stopfbuchsenmaterialien, Kugellagerkäfigen und Sportartikeln zum Einsatz kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Stand der Technik

[0002] Blends aus Polyamiden und Polyethylen sind hinreichend bekannt. Zur Kompatibilisierung werden bekannterweise Maleinsäureanhydrid- und Acrylsäuregepfropfte PE- sowie PE-co-Acrylsäure-Polymere eingesetzt.

[0003] Ferner ist bekannt, dass PA-PE-Blends mit Elektronen- und Gamma-Bestrahlung vernetzt werden können, wobei nur eine sehr geringe Kopplung des PE mit PA eintritt, das heißt nur in Spuren nachweisbar ist.

[0004] Die kontrollierte Spaltung von Polyamiden durch Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid- und carboxylterminierte Poly-/Oligoamid-Verbindungen ist hinreichend bekannt.

[0005] Als kommerzielles Tribomaterial wird ein mit Polyethylen modifiziertes PA-66 (Ultramid A3R) angeboten. Dieser Tribowerkstoff weist eine hohe Wärmeformbeständigkeit auf und ist selbst bei rauen Gleitpartnern abriebfest. Derartige Tribomaterialien, bei denen der Kennbuchstabe R für PE-modifiziert und PE-stabilisiert steht, werden für hochbelastete, verschleiß- und geräuscharme Gleitlager eingesetzt. In das PA-66-Matrixmaterial sind bis 8 Ma.-% hochmolekulares Polyethylen eingearbeitet, welches gute Gleiteigenschaften aufweist und speziell für Gleitelemente mit hoher Temperaturbeständigkeit entwickelt worden ist. Die Gleitkoeffizienten gegen Stahl im Trockenlauf liegen bei 0,32 bis 0,38 und der Gleitverschleiß relativ zur Flächenpressung beträgt 4,5.

[0006] Nachteilig bei diesem Tribowerkstoff ist, dass das PE unvernetzt und nur sehr grobverteilt in der Matrix vorliegt, da eine Feinverteilung von ultrahochmolekularem PE in PA-66 nicht möglich ist.

[0007] Nach G. Spadaro et al., Polymer Engineering and Science, (1993), 33(20), 1336-1340, ist die mechanische Eigenschaftsstruktur-Beziehung von Blends aus PA-6 und Gamma-bestrahltem LD-PE bekannt. Durch die selektive Bestrahlung des PE vor der Blendbildung sind signifikante Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Blend mit unbestrahltem PE festgestellt und unter-

sucht worden. Die Unterschiede wurden auf die unterschiedlichen Blendmorphologien zurückgeführt.

[0008] Weiterhin ist der Einsatz von strahlenmodifiziertem PE unter Sauerstoffeinfluss auf die Kompatibilisierungseffekte im Blend PA/PE hinreichend bekannt. Dabei werden die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften und der Morphologie durch den Einfluss der PE-Modifizierung und die Wechselwirkungen mit dem PA im Blend angegeben.

[0009] Wiederum haben G. Spadaro et al., Thermochimica Acta (1993), 227(1-2), 75-82, die Zusammenhänge zwischen molekularer Modifikation und Kristallisation für Gamma-bestrahlte LLD-PE/PA6-Blends untersucht. Die Gamma-Bestrahlung erfolgte dabei unter Vakuum und es wurden die Alterungseffekte mit denen von reinen Polymeren verglichen. Die molekularen Modifizierungen der Blends wurden auch auf die Effekte der Gamma-Bestrahlung und die Gegenwart von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zurückgeführt.

[0010] Von G. Spadaro et al., Radiation Physics and Chemistry, (1996), 48(2), 207-216, wurde auch die physikalische und chemische Charakterisierung von Blends aus PA-6 und Gamma-bestrahltem PE durchgeführt. Durch die Gamma-Bestrahlung des PE an Luft entstehen durch Oxidation an PE Gruppen, die bei der Blendbildung mit dem PA-6 einen sogenannten „Kompatibilisierungs-Effekt“ bewirken, so dass eine uniformere und feinere Verteilung der PE-Phase in der PA-Matrix im Vergleich zu unbestrahltem PE festgestellt wurde. Als PE-Typen wurden LD-PE, LLD-PE und HD-PE untersucht.

[0011] Von A. N. Krasnov et al., Plasticheskie Massy (2001), 12, S. 12-13, wurden die Kompatibilisierung und die tribochemischen Eigenschaften von UHMW-PE/PA6-Blends untersucht. Eine Verbesserung der Kompatibilisierung, der mechanischen und tribologischen Eigenschaften konnte festgestellt werden, wenn das UHMW-PE vor der Blendbildung bestrahlt worden war.

[0012] A. Valenza et al., Radiation Physics and Chemistry (1994), 43(4), 315-22, beschreiben die Beziehungen zwischen molekularen Modifikationen und dem mechanischen Verhalten für im Vakuum Gamma-bestrahlte LLDPE/PA6-Blends. Während das LLDPE unter diesen Bedingungen stärker vernetzt, werden in der PA-Phase bevorzugt Verzweigungen gebildet. Zur Blendbildung wurden keine Kompatibilisierungs-Additive eingesetzt. Zur Verarbeitung und zu den tribologischen Eigenschaften wurden keine Aussagen getroffen.

[0013] Nach der Bestrahlung von PE und vor der Blendbildung liegen nach dem Stand der Technik vernetzte PE-Partikel vor, die sich nicht mehr zer- und

verteilen lassen, d. h. mit der Strahlenmodifizierung des PE vor der Blendbildung wird durch die bereits erfolgte PE-Vernetzung eine Feinverteilung des PE in der PA-Matrix während der Blendbildung verhindert. Trotz einer verbesserten Kompatibilisierung durch die Strahlenmodifizierung sind diese geringen Wechselwirkungen jedoch nicht mit der Wirkung beim Einsatz von speziell modifizierten reaktiven Additiven vergleichbar. Untersuchungen von tribologischen Eigenschaften dazu sind nicht bekannt.

[0014] Weiterhin sind nach H. Raval et al., Polymer (1991), 32(3), 493-500, die Beziehungen von Morphologie und Eigenschaften von mit funktionalisiertem LD-PE modifizierte PA-6/LD-PE-Blends untersucht worden. Binäre und ternäre Blends aus PA-6(I), LD-PE(II) und Ethylen-Butylacrylat-gepfropftem Copolymer(III) wurden durch Schmelzemischen hergestellt. Der Einsatz von (III) als grenzflächenaktives Agens verbessert die Schlagzähigkeit und erniedrigt merklich die Wasseraufnahme.

[0015] Nachteilig dabei ist, dass die LD-PE-Phase zwar in der Grenzphase durch den polaren Modifikator kompatibilisiert wird, jedoch kein direkte Kopplung zwischen dem PA-6 und dem LD-PE vorliegt. Untersuchungsergebnisse zu tribologischen Eigenschaften liegen dazu nicht vor.

[0016] Der Einfluss von Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PE als Kompatibilisator auf die Morphologie von PE-PA-Blends wird von C. C. Chen et al., Polymer Engineering and Science, (1988), 28(2), 69-80, beschrieben. Die Blendstruktur wird mittels dieses Modifikators stabilisiert.

[0017] Morphologie-Untersuchungen zum Einfluss von chemischen und mechanischen Kompatibilisierungen auf die Struktur und die Eigenschaften von PE/PA-Blends werden auch von B. Jurkowski et al., J. Appl. Polymer Sci, Vol. 69, 719-727 (1998), beschrieben.

[0018] C. Jiang et al., Polymer 44 (2003) 2411-2422, beschreiben die Wirkung von Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PE als reaktiver Kompatibilisator für LDPE/PA6-Blends.

[0019] V. Chiono et al., Polymer 44 (2003), 2423-2432, untersuchten vergleichend die Wirkung von Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer(I) zu Ethylen-Acrylsäure-Copolymer(II) und zu Maleinsäureanhydrid-funktionalisiertem PE(III) hinsichtlich des Kompatibilisierungseffektes auf LDPE/PA6-Blends. Es wurde festgestellt, dass die Wirkung von (I) und (II) vergleichbar, jedoch geringer als von (III) ist.

[0020] R. Scaffaro et al., Polymer 44 (2003) 6951-6957, beschreiben die reaktive Kompatibilisierung von PA6/LDPE-Blends mit Ethylen-Acrylsäu-

re-Copolymer und einem niedermolekularen Bis-Oxazolin als zusätzliche Additivkomponente.

[0021] Die Kompatibilisierungswirkung von mit unterschiedlichen Additiven kompatibilisierten Blends aus LDPE und PA6 wurde von L. Minkova et al., Polymer 44 (2003) 7925-7932, beschrieben.

[0022] Die Kompatibilisierung von PA/PE-Blends ist an sich bekannt und ist intensiv untersucht worden. In allen Fällen wurde eine unvernetzte PE-Phase eingesetzt. Die Testung als Tribomaterial ist nicht durchgeführt worden.

[0023] Nachteilig für den Einsatz derartig kompatibilisierter PE-PA- oder PA-PE-Blends mit unvernetzter PE-Phase als Tribowerkstoff ist der niedrige Schmelzpunkt des PE und dessen geringe Verschleißfestigkeit, welche daraus resultiert.

[0024] M. Palabiyik et al., WEAR, 246 (2000), 149-158, untersuchten die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von PA6 und HDPE-Polyblends mit und ohne Kompatibilisator. Als Kompatibilisator für HDPE in PA6 wurde Maleinsäureanhydridgepfropftes PP eingesetzt. Da in bekannter Weise HDPE und PP nicht verträglich sind, wurden für die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum unkompatibilisierten Blend schlechtere Werte für die Zugfestigkeiten und die Rockwell-Härte erhalten. Dagegen wurden in Stift/Scheibe-Versuchen für die so kompatibilisierten Blends mit einem Unterschuss an HDPE niedrige Gleitreibungszahlen und niedrige Verschleißraten festgestellt. Die niedrigsten Werte für die Verschleißraten wurden für die HDPE-PA6-Blends mit 40 und 20 Ma.-% an HDPE erhalten.

[0025] In weiteren tribologischen Untersuchungen kompatibilisierten M. Palabiyik et al., WEAR 253 (2002), 369-376, PA6/HDPE-Blends mit Maleinsäureanhydridgepfropftem PP, die zusätzlich mit PTFE und Kupferoxid gefüllt und mit Glasfasern verstärkt sind. Die mechanischen Kennwerte wurden mit der Glasfaserverstärkung in bekannter Weise verbessert, wohingegen keine Senkung der Gleitreibung und des Verschleißes festgestellt werden konnte. Der PTFE-Zusatz dagegen führte zu einer signifikanten Absenkung der Gleitreibungszahl.

[0026] In beiden Fällen wurde für die PA/PE-Blendherstellung nichtkompatible PP-gMAAn-Additive als Kompatibilisierungssubstanzen eingesetzt und als Tribomaterialien untersucht, in denen die PE-Phase unvernetzt vorlag.

[0027] In der JP 2005082693 werden Formteile/Spritzgussteile mit einer guten Wärmeformbeständigkeit und mit guten Gleiteigenschaften (Gleitreibungszahl $f = 0,06$) für Sicherheitsgurte angegeben,

in denen Blends aus PA6 und siloxangefropftem LDPE zu Bauteilen (Probekörpern) verarbeitet werden und dann diese Bauteile einer Elektronenbestrahlung unterworfen werden.

[0028] Nachteilig ist, dass kein Kompatibilisator zur Morphologieoptimierung eingesetzt worden ist. Weiterhin nachteilig ist, dass durch die Bestrahlung die Bauteile vernetzt werden und damit thermoplastisch nicht mehr verarbeitbar sind.

[0029] Nach JP 2005082692 werden Bauteile aus einem Blend aus PA6, Maleinsäureanhydrid-gefropftem PE, silicon-gefropftem LDPE, Triallyl-Iso-cyanurat und einem Hitzestabilisator über Spritzgießen hergestellt, die anschließend elektronenbestrahlt wurden.

[0030] Die Bestrahlung erfolgte nach der Formgebung, da die Bauteile nach der Bestrahlung vernetzt vorliegen und thermoplastisch nicht mehr verarbeitbar sind.

[0031] L. Pan et al., Polymer (2002) 43(2), 337-343, führten eine Blendbildung aus PA 6 und einer PE-Phase mit 0,01 Ma.-% an gefropftem Maleinsäureanhydrid oder 3 bis 12 Ma.-% an gefropftem GMA durch. Diese Blends wurden reaktiv in den Blendverhältnissen 70/30 und 65/35 (PA/PE) umgesetzt. Anschließend wurden die Blends elektronenbestrahlt und die Morphologie untersucht, sowie der Vernetzungsgrad ermittelt.

[0032] Mit solchen Blendverhältnissen können nur ungenügende Materialeigenschaften erhalten werden. Auch hier ist nach der Bestrahlung das Material thermoplastisch nicht mehr verarbeitbar.

[0033] Tribologische und nachgeschaltete Verarbeitungsuntersuchungen wurden nicht durchgeführt.

[0034] Nach DD 276 288 bis DD 276 293 ist der kontrollierte Abbau von Polyamiden mit Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden bekannt. Hierbei handelt es sich um die Einstellung von PA-Lösungs- und Schmelzeviskositäten durch reaktive Extrusion. Blends wurden auf diese Weise nicht modifiziert.

[0035] Tribologische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

Aufgabenstellung

[0036] Die Aufgabe der Erfindung ist es, Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter PE-Phase als Tribowerkstoff mit niedrigen Gleitreibungszahlen und einer erhöhten Verschleißfestigkeit und ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

[0037] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0038] Die erfindungsgemäßen Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase bestehen aus Polyamid und Polyethylen im Verhältnis 75 : 25 bis 99 : 1, wobei das Polyethylen aus modifiziertem Polyethylen und unmodifiziertem Polyethylen im Verhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 besteht, das Polyethylen in der Polyamid-Matrix kompatibilisiert und sehr fein verteilt ist, und das Polyethylen mindestens verzweigt/teilvernetzt bis vollständig vernetzt und das Polyamid höchsten verzweigt vorliegt.

[0039] Vorteilhafterweise sind als Polyamid-Komponente PA-66, PA-46, PA-6T, PA-6/6T und/oder PPA in reiner Form oder als Gemisch vorhanden.

[0040] Weiterhin vorteilhafterweise beträgt das Verhältnis von Polyamid zu Polyethylen von 80 : 20 bis 95 : 5 und noch vorteilhafterweise 90 : 10.

[0041] Ebenfalls vorteilhafterweise sind als Polyethylen HD-PE, LLD-PE und/oder LD-PE in reiner Form oder als Gemisch vorhanden.

[0042] Und auch vorteilhafterweise ist modifiziertes Polyethylen als reaktiver Kompatibilisator vorhanden, besonders vorteilhafterweise beträgt das Verhältnis von modifiziertem zu unmodifiziertem Polyethylen von 5 : 95 bis 20 : 80.

[0043] Von Vorteil ist auch, wenn als Kompatibilisator weitere reaktive Additive vorhanden sind, die vorteilhafterweise Maleinsäureanhydrid- und/oder (Meth-)Acrylsäuregefropfte PE und/oder PE-co-Acrylsäure-Copolymere oder Glycidylmethacrylatmodifizierte PE sein können und vorteilhafterweise in einem Verhältnis von Polyethylen zu einem weiteren reaktiven Kompatibilisator von 1 : 99 bis 99 : 1 vorhanden sind, wobei das Verhältnis noch vorteilhafterweise 95 : 5 bis 80 : 20 beträgt.

[0044] Vorteilhaft ist auch, wenn weitere Additive und/oder Verstärkungsprodukte vorhanden sind, wie vorteilhafterweise Wachse, wie PE-Wachs und/oder Montan-Wachs, und/oder Fluorverbindungen, wie PFPE, und/oder PTFE-Mikropulver in Zusatzmengen von 0,1 bis 5 Ma.-%, bezogen auf das Polyamid-Polyethylen-Material oder Verstärkungsfasern, vorteilhafterweise Aramidfasern, in Zusatzmengen von 1 bis 30 Ma.-%, noch vorteilhafterweise von 10 bis 20 Ma.-%, bezogen auf das Polyamid-Polyethylen-Material.

[0045] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Polyethylen-Phase vollständig vernetzt ist und die Polyamid-Matrix nicht oder nur bis zu 50 % verzweigt vorliegt.

[0046] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase wird Polyamid mit Polyethylen unter scherenden Bedingungen in der Schmelzphase compoundiert, wobei das Polyethylen vor und/oder während der Schmelzverarbeitung zugegeben wird, und nach der Dispergierung der Polyethylen-Phase in der Polyamid-Matrix das Compound eine ionisierenden Strahlung ausgesetzt oder eine radikalische Vernetzung durchgeführt wird.

[0047] Vorteilhafterweise wird Polyamid mit Polyethylen im Verhältnis 75 : 25 bis 99 : 1 in Schmelze compoundiert.

[0048] Ebenfalls vorteilhafterweise wird die Compoundierung bis zur sehr feinen Dispergierung des Polyethylen mit Partikelgrößen $< 5 \mu\text{m}$ in der Polyamid-Matrix durchgeführt.

[0049] Weiterhin vorteilhafterweise wird nach der Dispergierung in der Schmelze eine radikalische Vernetzung durchgeführt und/oder der Feststoff einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt.

[0050] Von Vorteil ist es, wenn als ionisierende Strahlung Elektronen- und/oder Gammabestrahlung im Bereich von 10 bis 500 kGy, vorteilhafterweise von 50 bis 300 kGy, noch vorteilhafterweise von 100 bis 200 kGy, eingesetzt wird.

[0051] Vorteilhaft ist auch, wenn zur radikalischen Vernetzung Radikalinitiatoren eingesetzt werden.

[0052] Es ist auch von Vorteil, wenn dem Polyamid oder dem Polyethylen als Ausgangsstoff oder während der Compoundierung ein Polyamid-Spaltungsagens, vorteilhafterweise niedermolekularen und/oder oligomeren Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Verbindungen und/oder carbonsäureterminierten Oligoamid-Verbindungen zugegeben werden.

[0053] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die Polyamidspaltung vor und/oder während der Compoundierung und/oder in einem separaten Verarbeitungsschritt vor und/oder nach der Bestrahlung oder der radikalischen Vernetzung durchgeführt wird.

[0054] Die erfindungsgemäßen kompatibilisierten Polyamid-Polyethylen-Materialien können insbesondere vorteilhaft als Tribomaterialien eingesetzt werden.

[0055] Die erfindungsgemäß hergestellten kompatibilisierten Polyamid-Polyethylen-Materialien (PA-PE-Materialien) sind aufgrund ihres unterschiedlichen Verzweigungs-/Vernetzungsgrades des Polyamids und des Polyethylens auch nach der Bestrahlung und/oder radikalischen Vernetzung noch verarbeitungsfähig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass

einerseits durch die Kompatibilisierung die PE-Phase in der PA-Matrix sehr fein verteilt vorliegt und andererseits das PE mindestens verzweigt oder teilvernetzt sein muss, möglichst jedoch nahezu vollständig oder vollständig vernetzt vorliegt. Gleichzeitig darf das PA maximal verzweigt vorliegen aber keinesfalls vernetzt. Sofern eine zu starke Verzweigung oder gar Teilvernetzung des PA im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren eingetreten ist, so kann durch die Zugabe von PA-Spaltungsagenzien das bereits verzweigte oder teilvernetzte PA wieder gespalten und in einen schmelzverarbeitbaren Zustand zurückgeführt werden.

[0056] Die PA-Spaltungsagenzien können bereits dem Ausgangsstoff oder auch während der Schmelzverarbeitung oder in einem zusätzlichen nachfolgenden Schritt zugegeben werden, wobei im letzteren Fall das Material nochmals aufgeschmolzen werden muss.

[0057] Die erfindungsgemäßen PA-PE-Materialien besitzen gegenüber den PA-PE-Materialien nach dem Stand der Technik und insbesondere dem Ultramid A3R den Vorteil, dass neben der wesentlich abgesenkten Gleitreibungszahl vor allem eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit durch eine sehr viel feinere Verteilung/Dispergierung der mindestens verzweigten/teilvernetzten bis vernetzten PE-Phase erreicht wird. Durch die Kompatibilisierung wird dieses Material in der Morphologie und den Eigenschaften verarbeitungsstabil. Die Viskosität der PA-Matrixphase wird über die kontrollierte Spaltung auf die jeweils geforderte Verarbeitungsviskosität eingestellt, da mit der Bestrahlung auch eine Erhöhung der Schmelzviskosität einhergeht.

[0058] PA wird mit PE im Verhältnis 75 : 25 bis 99 : 1 compoundiert, wobei die PE-Komponente zu 99 bis 1 % aus modifiziertem PE und 1 bis 99 % aus unmodifiziertem PE bestehen kann. Als modifizierte PE-Komponente werden maleinsäuregepfropftes und/oder (meth-)arylsäuregepfropftes PE sowie PE-co-Acrylsäure-Polymere eingesetzt, die gleichzeitig als reaktiver Kompatibilisator wirken. Als PE können alle PE-Typen eingesetzt werden, wobei das LD-PE besonders zu bevorzugen ist.

[0059] Als PA können alle thermoplastisch verarbeitbare PA-Typen eingesetzt werden.

[0060] Die Compoundierung wird vorteilhafterweise auf einem Doppelschneckenextruder durchgeführt. Das compoundierte PA-PE-Material wird mit hochenergetischer Strahlung, vorzugsweise mit Elektronenbestrahlung mit 10 bis 500 kGy, vorzugsweise mit 100 bis 200 kGy behandelt, wobei eine Viskositätserhöhung der Schmelze eintritt, die zu Verarbeitungsproblemen bei folgenden Formgebungsverfahren führen können. Aus diesem Grund werden schon zu

den Ausgangstoffen der PA-PE-Materialien reaktive Spaltungsagenzien zudosiert, um den Viskositätsanstieg durch Bestrahlung über die Absenkung der PA-Matrixviskosität auszugleichen und/oder es wird in einer nachgeschalteten Verarbeitung über Zudosierung eines Spaltungsagens gezielt die erforderliche Verarbeitungsviskosität eingestellt, wobei weitere Additive und Zusatzstoffe eingearbeitet werden können.

[0061] Durch die Kompatibilisierung wird die Morphologie- und Verarbeitungsstabilität der PA-PE-Materialien eingestellt und erreicht, dass eine Feinstverteilung der PE-Phase mit Inseldurchmessern $< 5 \mu\text{m}$ erreicht wird.

[0062] Überraschend war, dass die Verzweigungs-/Vernetzungsgeschwindigkeit der PE-Phase wesentlich höher ist, als die der PA-Phase, wodurch eine vorteilhafte, selektive Verzweigung/Vernetzung der PE-Phase in der PA-Matrix erreicht werden konnte und dadurch das PA-PE-Material schmelzeverarbeitbar bleibt.

[0063] Mit dem erfindungsgemäßen Produkt werden gegenüber den kommerziell angebotenen Materialien (Ultramid A3R, BASF) und nichtkompatibilisierten und/oder nicht selektiv vernetzten PA-PE-Materialien nach dem Stand der Technik ein verbessertes Eigenschaftsprofil in den mechanischen Kennwerten sowie wesentlich verbesserte tribologische Eigenschaften erhalten. Dies wird durch die erniedrigten Gleitreibungszahlen und die wesentlich verlängerte Lebens-/Einsatzdauer der Bauteile unter vergleichbaren Bedingungen deutlich.

[0064] Die erfindungsgemäßen PA-PE-Materialien können als preiswerte Alternative zu den kostenintensiven, chemisch gekoppelten PTFE-PA-Materialien angesehen werden, obwohl die vorteilhaften tribologischen Eigenschaften der chemisch gekoppelten PTFE-PA-Materialien hinsichtlich Gleitreibungszahl und Verschleiß nicht erreicht werden können. Die Herstellung ist aus kommerziellen Materialien möglich, wobei die neue Kombination und vor allem die gezielte Anwendung/Reihenfolge zu dem vorteilhaften erfindungsgemäßen Tribomaterial führt.

[0065] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0066] Auf einem Extruder ZSK-30 (Werner&Pfleiderer) werden 9 kg/h PA-66, 900 g/h LD-PE sowie 100 g/h maleinsäureanhydridgepfropftes LLD-PE-Additiv zu einem PA-66-PE-Material mit einer Schneckenkonfiguration, die eine so hohe Sche-

nung und gleichzeitig eine so gute Mischwirkung aufweist, dass die PE-Phase mit Inseldurchmessern von $< 5 \mu\text{m}$ in der PA-Matrix vorliegt, verarbeitet. Das daraus hergestellte Granulat wird im Anschluss durch Elektronenbestrahlung mit 200 kGy bestrahlt, wodurch die kompatibilisierte, feindispersierte PE-Phase selektiv vernetzt wird. Das PA-6.6 ist in Ameisensäure vollständig/rückstandsfrei löslich. Das PE ist in heißem Xylol nicht löslich und quillt nur auf.

[0067] Zur Einstellung der erforderlichen Verarbeitungsqualität wird dieses Granulat unter Zusatz eines definiert auf eine mittlere Molmasse von 10.000 D gespaltenes PA-66 (als Spaltungsagens) im Verhältnis von 95 : 5 Spaltungsagens in Schmelze unter üblichen PA-66-Verarbeitungsbedingungen verarbeitet.

[0068] Im Stift/Scheibe-Tribosystem wird für das Material eine Reibungszahl von 0,25 im Vergleich zu Ultramid A3 von 0,55 und Ultramid A3R von 0,6 erhalten. Der Verschleißkoeffizient $k [10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}]$ des erfindungsgemäßen PA-PE-Materials beträgt 1 gegenüber den Werten des Ultramid A3 von 27 und dem Ultramid A3R von 6.

Beispiel 2

[0069] Auf einem Extruder ZSK-30 (Werner&Pfleiderer) werden 9 kg/h PA-66, 800 g/h HD-PE sowie 200 g/h maleinsäureanhydridgepfropftes HD-PE-Additiv zu einem PA-66-PE-Material mit einer Schneckenkonfiguration, die eine so hohe Scherung und gleichzeitig eine so gute Mischwirkung aufweist, dass die PE-Phase mit Inseldurchmessern von $< 5 \mu\text{m}$ in der PA-Matrix vorliegt, verarbeitet. Im zweiten Drittel des Verfahrensteils werden 3 % PA-Spaltungsagens, bezogen auf die Gesamtmasse, bestehend aus PA-66 mit einer definiert eingestellten Molmasse von 7.000 D und Carbonsäureendgruppen, zur Schmelze zudosiert. Das Granulat wird im Anschluss durch Elektronenbestrahlung mit 100 kGy bestrahlt, wodurch die kompatibilisierte, feindispersierte PE-Phase selektiv vernetzt wird. Das PA-6.6 ist in Ameisensäure vollständig/rückstandsfrei löslich. Das PE ist in heißem Xylol nicht löslich und quillt nur auf.

[0070] Im Stift/Scheibe-Tribosystem wird für das Material eine Reibungszahl von 0,23 im Vergleich zu Ultramid A3 von 0,55 und Ultramid A3R von 0,6 erhalten. Der Verschleißkoeffizient $k [10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}]$ des erfindungsgemäßen PA-PE-Materials beträgt 1 gegenüber den Werten des Ultramid A3 von 27 und dem Ultramid A3R von 6.

Beispiel 3

[0071] Auf einem Extruder ZSK-30 (Werner&Pfleiderer) werden 9 kg/h PA-66, 850 g/h LLD-PE sowie 150 g/h acrylsäuregepfropftes LLD-PE-Additiv zu einem PA-66-PE-Material mit einer Schneckenkonfigu-

ration, die eine so hohe Scherung und gleichzeitig eine so gute Mischwirkung aufweist, dass die PE-Phase mit Inseldurchmessern von $< 5 \mu\text{m}$ in der PA-Matrix vorliegt, verarbeitet. Das so hergestellte Granulat wird im Anschluss durch Elektronenbestrahlung mit 100 kGy bestrahlt, wodurch die kompatibilisierte, feindispersierte PE-Phase selektiv vernetzt wird. Das PA-6.6 ist in Ameisensäure vollständig/rückstandsfrei löslich. Das PE ist in heißem Xylol nicht löslich und quillt nur auf.

[0072] Im Stift/Scheibe-Tribosystem wird für das Material eine Reibungszahl von 0,25 im Vergleich zu Ultramid A3 von 0,55 und Ultramid A3R von 0,6 erhalten. Der Verschleißkoeffizient k [$10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$] des erfindungsgemäßen PA-PE-Materials beträgt 1,1 gegenüber den Werten des Ultramid A3 von 27 und dem Ultramid A3R von 6.

Patentansprüche

1. Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase, bestehend aus Polyamid und Polyethylen im Verhältnis 75 : 25 bis 99 : 1, wobei das Polyethylen aus modifiziertem Polyethylen und unmodifiziertem Polyethylen im Verhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 besteht, das Polyethylen in der Polyamid-Matrix kompatibilisiert und sehr fein verteilt ist, und das Polyethylen mindestens verzweigt/teilvernetzt bis vollständig vernetzt und das Polyamid höchsten verzweigt vorliegt.
2. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen Polyamid-Komponente PA-66, PA-46, PA-6T, PA-6/6T und/oder PPA in reiner Form oder als Gemisch vorhanden sind.
3. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen das Verhältnis von Polyamid zu Polyethylen von 80 : 20 bis 95 : 5 beträgt.
4. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 3, bei denen das Verhältnis von Polyamid zu Polyethylen 90 : 10 beträgt.
5. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als Polyethylen HD-PE, LLD-PE und/oder LD-PE in reiner Form oder als Gemisch vorhanden sind.
6. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen modifiziertes Polyethylen als reaktiver Kompatibilisator vorhanden ist.
7. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 6, bei denen das Verhältnis von modifiziertem zu unmodifiziertem Polyethylen von 5 : 95 bis 20 : 80 beträgt.
8. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als Kompatibilisator weitere reaktive Additive vorhanden sind.
9. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 8, bei denen als reaktive Kompatibilisatoren Maleinsäureanhydrid- und/oder (Meth-)Acrylsäure-gepfropfte PE und/oder PE-co-Acrylsäure-Copolymere oder Glycidylmethacrylat-modifizierte PE vorhanden sind.
10. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 9, bei denen das Verhältnis von Polyethylen zu einem weiteren reaktiven Kompatibilisator von 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.
11. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 10, bei denen das Verhältnis von Polyethylen zu einem weiteren reaktiven Kompatibilisator von 95 : 5 bis 80 : 20 beträgt.
12. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen weitere Additive und/oder Verstärkungsprodukte vorhanden sind.
13. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 12, bei denen Wachse, wie PE-Wachs und/oder Montan-Wachs, und/oder Fluorverbindungen, wie PFPE, und/oder PTFE-Mikropulver in Zusatzmengen von 0,1 bis 5 Ma.-%, bezogen auf das Polyamid-Polyethylen-Material, vorhanden sind.
14. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 12, bei denen Verstärkungsfasern in Zusatzmengen von 1 bis 30 Ma.-%, bezogen auf das Polyamid-Polyethylen-Material vorhanden sind.
15. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 14, bei denen Verstärkungsfasern in Zusatzmengen von 10 bis 20 Ma.-%, bezogen auf das Polyamid-Polyethylen-Material vorhanden sind.
16. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 14, bei denen als Verstärkungsfasern Aramidfasern vorhanden sind.
17. Polyamid-Polyethylen-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die Polyethylen-Phase vollständig vernetzt ist und die Polyamid-Matrix nicht oder nur bis zu 50 verzweigt vorliegt.
18. Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Polyethylen-Materialien mit kompatibilisierter Polyethylen-Phase nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, bei dem Polyamid mit Polyethylen unter scheidenden Bedingungen in der Schmelzphase compoundingiert wird, wobei das Polyethylen vor und/oder während der Schmelzverarbeitung zugegeben wird, und nach der Dispergierung der Polyethylen-Phase in der Polyamid-Matrix das Compound eine ionisierende Strahlung ausgesetzt oder eine radikalische

Vernetzung durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem Polyamid mit Polyethylen im Verhältnis 75 bis 99 : 1 in Schmelze compoundiert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Compoundierung bis zur sehr feinen Dispergierung des Polyethylen mit Partikelgrößen $< 5 \mu\text{m}$ in der Polyamid-Matrix durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem nach der Dispergierung in der Schmelze eine radikalische Vernetzung durchgeführt und/oder der Feststoff einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem als ionisierende Strahlung Elektronen- und/oder Gammastrahlung im Bereich von 10 bis 500 kGy eingesetzt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem Elektronen- und/oder Gammastrahlung im Bereich von 50 bis 300 kGy eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem Elektronen- und/oder Gammastrahlung im Bereich von 100 bis 200 kGy eingesetzt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem zur radikalischen Vernetzung Radikalinitiatoren eingesetzt werden.

26. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem dem Polyamid oder dem Polyethylen als Ausgangsstoff oder während der Compoundierung ein Polyamid-Spaltungsagens zugegeben wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem als Spaltungsagens niedermolekulare und/oder oligomere Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Verbindungen und/oder carbonsäureterminierten Oligoamid-Verbindungen eingesetzt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem die Polyamidspaltung vor und/oder während der Compoundierung und/oder in einem separaten Verarbeitungsschritt vor und/oder nach der Bestrahlung oder der radikalischen Vernetzung durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen