



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 041 874 A1 2007.04.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 041 874.3

(22) Anmeldetag: 01.09.2006

(43) Offenlegungstag: 12.04.2007

(51) Int Cl.⁸: **C08J 3/28** (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

B29B 13/08 (2006.01)

G01N 1/44 (2006.01)

G21K 5/02 (2006.01)

(66) Innere Priorität:
10 2005 048 189.2 30.09.2005

(71) Anmelder:
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:
Stephan, Michael, Prof., Dr., 01239 Dresden, DE;
Heinrich, Gert, Prof., Dr., 30163 Hannover, DE;
Dorschner, Helmut, Dipl.-Ing., 01326 Dresden, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

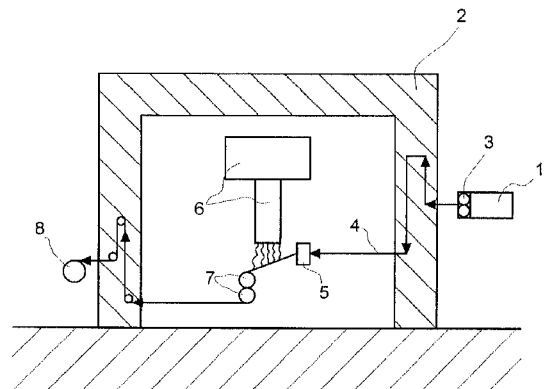
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Polymerchemie und betrifft eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren, die vor, während und nach der Modifizierung zu Formteilen oder Halbzeugen verarbeitbar sind.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe einer Vorrichtung, bei der die Kombination von Schmelzerzeugung und -modifizierung in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgt und zu verbesserten Eigenschaften der Polymere führt.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung, bestehend aus einem Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand, einer Strahlungsabschirmung für eine Elektronenbestrahlung und Abkühlrichtungen, wobei innerhalb der Strahlungsabschirmung eine Bestrahlungseinrichtung für Elektronenstrahlung sowie Zu- und Ableitungen vorhanden sind, wobei im Falle der Herstellung von festen umgeformten und modifizierten Polymeren innerhalb der Strahlungsabschirmung eine Formgebungsvorrichtung innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden ist und die fließfähigen Polymere nach der Formgebungsvorrichtung im Bereich der Bestrahlung frei im Raum schwebend vorhanden sind.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Polymerchemie und der Polymerverarbeitung und betrifft eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung, die vor, während und nach der Modifizierung zu Formteilen oder Halbzeugen verarbeitbar sind.

Stand der Technik

[0002] Die Elektronenbestrahlung ist heute eine sowohl im Labormaßstab als auch in der industriellen Anwendung sehr leistungsfähige Methode zur Struktur- und Eigenschaftsmodifizierung von Polymeren und Kunststoffen [IAEA-TECDOC-1386: Emerging Applications of Radiation Processing. Proceedings of a Technical Meeting held in Vienna, 28–30 April 2003; A. Heger: Technologie der Strahlenchemie von Polymeren. Hanser, München, Wien 1990; M. Dole: The Radiation Chemistry of Macromolecules. Academic Press, Inc., New York, 1972]. Die zu modifizierenden polymeren Materialien befinden sich dabei vor, während und nach der Elektronenbestrahlung im festen Zustand.

[0003] Laboruntersuchungen haben inzwischen gezeigt, dass die Elektronenbestrahlung der Polymere im fließfähigen Zustand, d.h. in der Schmelze und damit bei erhöhten Temperaturen, zu neuartigen Modifizierungseffekten führen kann [T. Sakai: Radiation and Physics and Chemistry 57 (2000) 367–371; A. Oshima et. al.: IRaP2004-6th, International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers. September 25–30, 2004, Houffalize, Belgium; G. Wu et. al.: Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 1541–1548 (1999); G. Takashika et. al.: Radiation Physics and Chemistry 55 (1999) 399–408; U. Lappan et. al.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: 185 (2001) 178–183, M. Stephan et. al.: MODEST2004, 3rd International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, August/September 2004, Lyon, France; M. Stephan et. al.: 11. International Conference on Polymeric Materials 2004, 29.09.–01.10.2004, Halle/Saale, Germany 4–10].

[0004] Zur labortechnischen Realisierung derartiger Schmelzebestrahlung wurden spezielle Bestrahlungsgefäße gebaut [DE 199 30 742 A1; DE 101 51 823 A1], mit denen eine diskontinuierliche Verfahrensweise möglich ist. D.h. das Aufschmelzen der Polymere erfolgt vor und separat von der Elektronenbestrahlung. Dabei wird nach dem vollständigen Aufschmelzen der Polymerprobe diese innerhalb eines Bestrahlungsgefäßes bestrahlt, indem letzteres unter dem Elektronenstrahl bis zum Erreichen der gewünschten Bestrahlungsdosis ein- oder mehrfach hindurch transportiert wird. Nachfolgend wird der

Elektronenbeschleuniger abgeschaltet und die inzwischen wieder solidifizierte Polymerprobe kann dem Bestrahlungsgefäß entnommen werden. Für die industrielle Realisierung einer Schmelzebestrahlung ist diese diskontinuierliche Verfahrensweise aber ungeeignet.

[0005] Weiterhin ist in JP 53143796 ein Verfahren für die kontinuierliche Ummantelung von Elektroden mit vernetztem Polyethylen beschrieben worden. Danach wird ein metallischer Leiter als Kern von einer Gangspille nach unten geführt und von einer in einem Extruder hergestellten Polyethylenschmelze umhüllt. Von dort wird der ummantelte Leiter nach unten in einem separaten Behälter geführt, in dem unter Stickstoffatmosphäre eine Elektronenbestrahlung durchgeführt wird. Aufgrund der Verfahrensführung und Vorrichtungsanordnung ist die Polyethylenummantelung des metallischen Leiters zum Zeitpunkt der Elektronenbestrahlung nicht mehr in einem fließfähigen Zustand. Auch ist eine Übertragung dieser Technologie auf andere Anwendungen und Herstellungsverfahren nicht möglich.

[0006] Im US 4,525,257 wird ein Verfahren zur Erzeugung von langkettenverzweigten LLDPE mittels ionisierender Strahlen angegeben, wobei die Bestrahlung des LLDPE auch als Polymerschmelze im Extruder bzw. bei der Extrusion erfolgt. Nachteilig ist, dass Vorrichtungen zur Realisierung dieser Verfahrensweise nicht angegeben werden.

[0007] Aus der EP 0 490 854 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von vernetztem Polyethylen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sowie eine Bestrahlungsvorrichtung dafür bekannt. Die Bestrahlungsvorrichtung besteht aus einem Extruder mit einem Formgebungsmittel und einer Abdeckung, innerhalb der eine UV-Lampe befindet. Die heiße, noch nicht verfestigte Polyethylenschmelze wird auf einem Transportband innerhalb der Abdeckung unter der UV-Lampe hindurchgeführt und dabei vernetzt. Diese Vorrichtung ist insbesondere aus Strahlenschutzgründen für eine Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen ungeeignet.

Aufgabenstellung

[0008] Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung, bei der die Kombination von Schmelzeerzeugung und -modifizierung in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgt und zu verbesserten Eigenschaften der Polymere führt.

[0009] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung besteht aus einem Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand, einer Strahlungsabschirmung für eine Elektronenbestrahlung und Abkühlrichtungen, sowie nachfolgend Weiterbehandlungs- oder Weiterverarbeitungsvorrichtungen, die vorhanden sein können, wobei innerhalb der Strahlungsabschirmung mindestens eine Bestrahlungseinrichtung für Elektronenstrahlung sowie Zu- und Ableitungen vorhanden sind, die einen kontinuierlichen Transport der fließfähigen Polymere mindestens durch die Strahlungsabschirmung hindurch in den Bereich der Bestrahlung und der mindestens innerhalb der Strahlungsabschirmung fließfähig bleibenden und modifizierten oder festen umgeformten und modifizierten Polymere aus dem Bereich der Bestrahlung heraus realisieren, wobei im Falle der Herstellung von festen umgeformten und modifizierten Polymeren innerhalb der Strahlungsabschirmung mindestens noch eine Formgebungsvorrichtung innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden ist und die fließfähigen Polymere nach der Formgebungsvorrichtung im Bereich der Bestrahlung frei im Raum schwebend vorhanden sind.

[0011] Vorteilhafterweise ist das Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand ein Extruder oder ein Innenmischer oder ein Synthesereaktor.

[0012] Weiterhin vorteilhafterweise ist das Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand außerhalb der Strahlungsabschirmung angeordnet.

[0013] Ebenfalls vorteilhafterweise besteht die Strahlungsabschirmung aus einem Material aus Elementen mit hoher Ordnungszahl, wie Eisen, Blei, Wolfram, oder aus Beton.

[0014] Vorteilhaft ist es auch, wenn eine Bestrahlungsvorrichtung oberhalb und/oder unterhalb und/oder seitlich des Bestrahlungsbereiches angeordnet ist.

[0015] Und auch vorteilhaft ist es, wenn sich innerhalb der Strahlungsabschirmung ein Strahlenfenster über, unter oder neben dem Bestrahlungsbereich befindet.

[0016] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn Abzugs- und Abkühlvorrichtungen innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden sind.

[0017] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn als Abzugs- und Abkühlvorrichtungen Walzen vorhanden sind.

[0018] Von Vorteil ist es auch, wenn innerhalb oder

außerhalb der Strahlungsabschirmung Vorrichtungen zum Granulieren, Aufwickeln, Trennen und/oder Weitertransportieren vorhanden sind.

[0019] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn zum Transport der fließfähigen Polymere Rohrleitungen vorhanden sind.

[0020] Ebenfalls ist es von Vorteil, wenn die Zu- und Ableitungen beheizbar sind.

[0021] Es ist auch von Vorteil, wenn nach dem Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand eine Zahnradpumpe angeordnet ist.

[0022] Vorteilhaft ist es auch, wenn die Anordnung der Öffnungen in der Strahlungsabschirmung für die Zu- und Ableitungen keine direkte optische Sicht auf den Bestrahlungsbereich erlaubt.

[0023] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Bestrahlungseinrichtung im Falle der mindestens innerhalb der Strahlungsabschirmung fließfähig bleibenden und modifizierten Polymere eine Bestrahlungskammer mit einem Strahlungsfenster innerhalb der Strahlungsabschirmung ist, innerhalb der die Modifizierung der fließfähigen Polymere erfolgt, wobei noch vorteilhafterweise die Bestrahlungskammer Transport- und/oder Mischeinrichtungen beinhaltet und/oder die Bestrahlungskammer durch seine geometrischen Abmessungen ein Schmelzprofil der fließfähigen Polymere in der Bestrahlungskammer erzeugt, der vorteilhafterweise einen rechteckigen Querschnitt aufweist und die fließfähigen Polymere im Bereich der Bestrahlung eine folienähnliche Form aufweisen.

[0024] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die Strahlungsabschirmung mit den Zu- und Ableitungen in den kontinuierlichen Herstellungsprozess für Polymere integriert ist.

[0025] Mit der erfindungsgemäßen Lösung werden die an sich bekannten Technologien der Aufbereitung und Verarbeitung von Polymeren mit der Elektronenstrahl-Technologie kombiniert, wobei die Teilprozesse „Erzeugung des fließfähigen Zustands“ und „Elektronenbestrahlung der Polymere“ erfindungsgemäß zu einem kontinuierlichen Direktverfahren in einer Vorrichtung zusammengeführt werden.

[0026] Vorteil dieser erfindungsgemäßen Lösung ist insbesondere, dass damit die bisher übliche und mit hohen Kosten verbundene zeitlich-räumliche Trennung der Aufbereitung und Verarbeitung von Polymeren von der Elektronenbestrahlung aufgehoben wird. Vorteilhaft ist weiterhin, dass die zu außergewöhnlichen Werkstoffeigenschaften führende Schmelzebestrahlung ohne einen zusätzlichen Aufschmelzpro-

zess beim Elektronenbestrahler erfolgt, wie dies aber bei der Prozessweise nach dem Stand der Technik erforderlich ist.

[0027] Mit der erfindungsgemäßen Lösung werden nur die unbedingt notwendigen Vorrichtungsbestandteile innerhalb der aufwändigen Strahlungsabschirmung für eine Elektronenbestrahlung positioniert und so der Prozess der Herstellung von modifizierten Polymeren nicht unterbrochen, sondern nur auseinander gezogen. Beispielsweise können die Vorrichtungsbestandteile zur Überführung der Polymere in den schmelzflüssigen Zustand und Ver- und Weiterbearbeitungsvorrichtungen ohne Problem außerhalb der Strahlungsabschirmung angeordnet werden. Dazu sind dann aber entsprechend aufwändige Zu- und Ableitung für eine noch fließfähige Polymer-schmelze erforderlich, die durch die Strahlungsabschirmung geführt werden müssen, ohne ihre Funktion zu verlieren. Weiterhin muss im Falle des Auseinanderziehens des Prozesses auch der Transport der Polymere im fließfähigen und/oder festen Zustand gesichert sein. Dazu sind vorteilhafterweise Zahnradpumpen einsetzbar, die beispielsweise die fließfähigen Polymere von einem Extruder zu dem Bestrahlungsbereich durch die Zuleitungen drücken und/oder die noch fließfähigen modifizierten Polymere auch von dem Bestrahlungsbereich nach außerhalb der Strahlungsabschirmung zur Weiterbehandlung drücken.

[0028] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass im Falle der Modifizierung von Polymeren nach einer Formgebung die Bestrahlung im Bestrahlungsbereich durchgeführt wird während die noch fließfähigen umgeformten Polymere nach dem Verformungswerkzeug und bis zu einem weiteren Werkzeug frei im Raum schweben. Damit kann die Bestrahlung gleichmäßig erfolgen und ein Trennen der modifizierten Polymere von einem Träger ist nicht notwendig.

[0029] Auch ist die Bestrahlung der fließfähigen Polymere aus verschiedenen Raumrichtungen möglich, je nachdem wo und wie viele Bestrahlungseinrichtungen innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden sind. Damit sind insbesondere Polymere in größeren Dicken ausreichend gleichmäßig modifizierbar oder es kann die Modifizierung auch nur in gewünschten Bereichen der Polymere realisiert werden.

[0030] Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind modifizierte Polymere als Fertigprodukte oder als Halbzeuge herstellbar. Handelt es sich bei der Polymermodifizierung um die Erzeugung einer hohen Strahlenvernetzung muss die Formgebung der Schmelze zum Fertigprodukt zwingend vor der Bestrahlung erfolgen, da bei einer solchen Vernetzung der Polymere eine nachträgliche Formgebung nicht

mehr möglich ist. Ergibt die Elektronenbestrahlung Modifizierungseffekte ohne molekulare Vernetzungen oder nur Verzweigungen oder geringe Teilvernetzung, kann die Formgebung der Schmelze auch noch nach der Bestrahlung erfolgen. Im Falle der Herstellung von Halbzeugen wird eine Modifizierung der Polymere mit der Bestrahlung erreicht, die eine nachfolgende Endformung oder Weiterbearbeitung ermöglicht. Üblicherweise werden als Halbzeuge aus den modifizierten Polymeren, die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellt werden können, Granulate erzeugt, die dann weiterverarbeitet werden.

[0031] Die zu unvernetzten, verzweigten oder nur teilvernetzten Modifizierungsprodukten führenden Bestrahlungen können in einer speziellen Bestrahlungskammer im Elektronenstrahl erfolgen, in der die strömende Polymerschmelze mittels rotierender Schneckenelementen unterschiedlicher Geometrien definiert axial transportiert und zusätzlich vorzugsweise radial durchmischt und homogenisiert wird.

[0032] Die zu unvernetzten, verzweigten oder nur teilvernetzten Modifizierungsprodukten führenden Bestrahlungen können auch in einer speziellen Bestrahlungskammer im Elektronenstrahl erfolgen, in der die strömende Polymerschmelze als definiertes Schmelzprofil das Strahlenfeld durchströmt.

Ausführungsbeispiel

[0033] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0034] Dabei zeigen

[0035] [Fig. 1](#) den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzefolien,

[0036] [Fig. 2](#) den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzefäden,

[0037] [Fig. 3](#) den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzerohren,

[0038] [Fig. 4](#) den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Granulaten mit Durchmischung während der Bestrahlung,

[0039] [Fig. 5](#) den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Granulaten,

Beispiel 1 (siehe [Fig. 1](#))

[0040] Granulate oder Pulver von Thermoplasten werden in einem Einschneckenextruder (1) und außerhalb einer lokalen Strahlungsabschirmung (2), die in einen konventionellen Produktionsprozess zur Flachfolienherstellung direkt integriert wurde, in übli-

cher Weise aufgeschmolzen. Durch die rotierende Extruderschnecke wird die Polymerschmelze innerhalb des Einschneckenextruders stromabwärts zur Einströmöffnung einer Zahnrad-Schmelzepumpe (3) transportiert. Diese Zahnrad-Schmelzepumpe baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der heißen Polymerschmelze durch die in die lokale Strahlungsabschirmung (2) integrierte beheizte Schmelzeleitung (4) bis zur Schlitzdüse eines konventionellen Flachfolien-Formgebungswerkzeugs (5) innerhalb der lokalen Strahlungsabschirmung (2) erforderlich ist. Diese Zahnrad-Schmelzepumpe (3) garantiert zusätzlich auch einen konstanten Schmelzedurchsatz. Die strömende Thermoplastschmelze wird anschließend in der Flachfoliendüse im Formgebungswerkzeugs (5) zu einer 0,3 mm dicken Schmelzefolie profiliert, welche unmittelbar nach ihrem Austritt aus dem Düsenpalt im noch schmelzeflüssigen Zustand mit beschleunigten Elektronen aus einem Elektronenbeschleuniger (6) bestrahlt wird. Die Elektronenenergie beträgt maximal 300 keV und die Bestrahlungsdosis bis zu 150 kGy. Die nunmehr schmelzevernetzte Polyethylenfolie wird anschließend von den Walzen eines Flachfolienwalzwerks (7) erfasst und definiert abgekühlt. Die dann verfestigte Polyethylenfolie wird durch die lokale Strahlungsabschirmung (2) aus dem Bestrahlungsraum herausgeführt und dort in üblicher Weise aufgewickelt (8).

Beispiel 2 (siehe [Fig. 2](#))

[0041] Eine aus einem Synthesereaktor (1) austretende Polymerschmelze wird zur Einströmöffnung einer beheizten Zahnradpumpe (2) transportiert. Diese Zahnradpumpe (2) baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der heißen Polymerschmelze durch die in die lokale Strahlungsabschirmung (3) integrierte Schmelzeleitung (4) bis zum Einlass in ein konventionelles Fadenspinnungswerkzeugs (5) erforderlich ist. Eine weitere und üblicherweise in Fadenspinnungswerkzeuge integrierte Zahnradpumpe erfasst die ankommende Polymerschmelze und erzeugt die für Fadenspinnungsprozesse erforderliche Druck- und Durchsatzkonstanz. Die Polymerschmelze wird dann innerhalb einer Spindüse im Fadenspinnungswerkzeug (5) zu Schmelzefäden profiliert, welche unmittelbar nach ihrem Austritt aus den Düsenlöchern im noch schmelzeflüssigen Zustand von zwei Seiten mit beschleunigten Elektronen (6) bestrahlt werden. Die Elektronenenergie beträgt dabei maximal 1 MeV und die Bestrahlungsdosis bis zu 500 kGy. Die derartig schmelzeflüssigen Spinnfäden werden anschließend von den Walzen eines üblichen Galettenabzugs (7) außerhalb der Bestrahlungzone erfasst, verstreckt, abgekühlt und auf einen Spulenkörper (8) aufgewickelt. Der Faden-Abzugsschacht (9) ist dabei teilweise in die lokale Strahlungsabschirmung (3) integriert.

Beispiel 3 (siehe [Fig. 3](#))

[0042] Für die Herstellung von Kunststoffrohren geeignete Polymergranulate werden in einem Einschneckenextruder (1) in üblicher Weise aufgeschmolzen. Durch die rotierende Schnecke wird die Polymerschmelze innerhalb des Einschneckenextruders stromabwärts zur Einströmöffnung einer Zahnrad-Schmelzepumpe (2) transportiert. Diese Zahnrad-Schmelzepumpe baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der heißen Polymerschmelze durch die in die Strahlungsabschirmung (3) integrierte beheizte Schmelzeleitung (4) bis zu einem Rohr-Formgebungswerkzeugs (5) innerhalb der Strahlungsabschirmung (3) erforderlich ist. Die Polymerschmelze wird dann in der Ringdüse des Rohr-Formgebungswerkzeugs (5) zu einem Rohr geformt, welches unmittelbar nach dem Austritt aus dem Ringdüsen Schlitz im noch schmelzeflüssigen Zustand von zwei Seiten mit beschleunigten Elektronen (7) bestrahlt wird. Die Elektronenenergie beträgt dabei bis zu 10 MeV und die Bestrahlungsdosis bis zu 150 kGy. Das schmelzeflüssige Kunststoffrohr wird anschließend in üblicher Weise kalibriert und abgekühlt (8). Das dann verfestigte Kunststoffrohr wird anschließend durch die Strahlungsabschirmung (3) aus dem Bestrahlungsraum herausgeführt und dort beispielsweise zu Ringbunden aufgewickelt.

Beispiel 4 (siehe [Fig. 4](#))

[0043] Granulate oder Pulver unterschiedlicher Standard-, Konstruktions- sowie Hochleistungspolymere (z.B. PP, PA, PET, PBT, PSU, PPS, PI, PEEK) werden in Ein- oder Doppelschneckenextruder (1) in üblicher Weise aufgeschmolzen. Durch die rotierenden Schnecken wird zunächst eine Polymerschmelze erzeugt, ggf. Additive in diese eingemischt und dann innerhalb des Extruders stromabwärts zur Einströmöffnung einer Zahnrad-Schmelzepumpe (2) transportiert. Diese Zahnrad-Schmelzepumpe (2) baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der Polymerschmelze durch die in die Strahlungsabschirmung (3) integrierte beheizte Schmelzeleitung (4) bis zur Einströmöffnung einer Bestrahlungskammer (5) erforderlich ist. Die Bestrahlungskammer (5) befindet sich dabei innerhalb der Strahlungsabschirmung (3). In der Bestrahlungskammer (5) wird die Polymerschmelze mittels dichtkämmender, selbstreinigender Schneckenwellen unterschiedlicher Schneckenelementgeometrien drucklos, d.h. bei Füllgraden unter 100%, durch die Bestrahlungskammer (5) transportiert. Dabei passiert die Polymerschmelze das Strahlenfenster (6) über dessen gesamte Länge und wird durch dieses hindurch mit beschleunigten Elektronen (7) aus dem Elektronenbeschleuniger (8) bis zu einer bestimmten Gesamt-Bestrahlungsdosis bestrahlt. Die Elektronenenergie beträgt bis zu 10 MeV. Die rotierenden und dichtkämmenden, selbstreinigenden Extruder-

schnecken erzwingen eine Pfropfenströmung, d.h. eine enge axiale Verweilzeitverteilung und eine effektive Vermischung/Homogenisierung von unterschiedlich strahlenaktivierten. Schmelzevolumina in der Polymerschmelze. Die im Strahlenfenster (6) absorbierte Strahlenergie kann zur additiven Schmelzeheizung genutzt werden. Die auf diese Weise strahlenmodifizierte Polymerschmelze wird am Ende der Bestrahlungskammer (5) einer weiteren Zahnrad-Schmelzepumpe (9) zugeführt. Diese baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der nun strahlenmodifizierten Polymerschmelze durch eine in die Strahlungsabschirmung (3) integrierte beheizte Schmelzeleitung (4) bis zum Strangbildungs-Werkzeug (10) außerhalb der Bestrahlungskammer (5) erforderlich ist. Im nachfolgenden Unterwasser-Granulator (UWG) (11) erfolgt in üblicher Weise die Granulierung der Polymerstränge. Die im UWG-Granulierwasser strömenden Granulatkörner werden dabei abgekühlt und nachfolgend in üblicher Weise entwässert, getrocknet, gesiebt sowie verpackt und können nachfolgend durch die bekannten Verfahren zu Kunststoff-Fertigteilen verarbeitet werden.

Beispiel 5 (siehe [Fig. 5](#))

[0044] Granulate oder Pulver von Thermoplasten werden in einem Ein- oder Doppelschneckenextruder (1) in üblicher Weise aufgeschmolzen. Durch die rotierenden Schnecken wird zunächst eine Polymerschmelze erzeugt, ggf. Additive in diese eingemischt und diese dann innerhalb des Extruders stromabwärts zur Einströmöffnung einer Zahnrad-Schmelzepumpe (2) transportiert. Die Zahnrad-Schmelzepumpe (2) baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der Polymerschmelze durch die in die Strahlungsabschirmung (3) integrierte beheizte Schmelzeleitung (4) bis zur Einströmöffnung einer Bestrahlungskammer (5) erforderlich ist. Die Bestrahlungskammer (5) befindet sich innerhalb der Strahlungsabschirmung (3). In der Bestrahlungskammer (5) wird die Polymerschmelze in einem Kanal mit Rechteckprofil in eine definierte Schmelzegeometrie umgeformt. Diese strömende profilierte Polymerschmelze passiert dann das Strahlenfenster (6) in der Bestrahlungskammer (5) und wird dort mit beschleunigten Elektronen (7) aus dem Elektronenbeschleuniger (8) bestrahlt. Die Elektronenenergie beträgt bis zu 10 MeV. Dabei wird die formschlüssig strömende profilierte Polymerschmelze strahlenmodifiziert. Die im Strahlenfenster (6) absorbierte Strahlenergie kann effektiv zur additiven Schmelzeheizung verwendet werden. Die strahlenmodifizierte Polymerschmelze wird am Ende der Bestrahlungskammer (5) wieder zusammengefasst und einer weiteren Zahnrad-Schmelzepumpe (9) zugeführt. Diese baut den erforderlichen Schmelzedruck auf, der für den Transport der Polymerschmelze durch eine weitere in die Strahlungsabschirmung (3) integrierte beheizte

Schmelzeleitung (4) bis zu einem Profilbildungs-Werkzeug (10) außerhalb der Bestrahlungskammer (5) erforderlich ist. Im nachfolgenden Messerwalzen-Granulator (11) erfolgt die Granulierung des Kunststoffstrangs. Die im Granulatkörner nachfolgend in üblicher Weise entwässert, getrocknet, gesiebt sowie verpackt und können nunmehr mit den bekannten Verfahren zu Kunststoff-Fertigteilen verarbeitet werden.

Beispiel 6

[0045] Eine auf einem Innenmischer hergestellte strahlenvernetzbar, aber noch unvernetzte Gummimischung wird auf einer konventionellen Einschnucken-Gummipresse aufgeschmolzen. Die Mischung besteht üblicherweise aus 100 Gewichtsteilen (phr) Kautschukpolymeren, 0 bis 90 Gewichtsteilen Füllstoffe, 0 bis 50 Gewichtsteilen Weichmacher, 0 bis 10 Gewichtsteilen Verarbeitungshilfsmittel, 0 bis 2 Gewichtsteilen Alterungsschutzmittel und den üblichen Anteilen an Vernetzungsschemikalien (z. B. Peroxid oder Schwefel, übliche Beschleuniger wie MBTS; Vulkanisationshilfsmittel wie Zinkoxid und Stearinsäure [siehe z. B.: W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989]. Bei den Kautschukpolymeren, die allein oder in Form von Blends (vorzugsweise aus 2 bis 3 Polymeren) eingesetzt werden, handelt es sich um übliche Typen (siehe z. B.: W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989] wie z. B. NBRs, H-NBRs, EPDMs, Fluorkautschuke, NR, BR, SBR-Typen usw. Bei den Füllstoffen handelt es sich üblicherweise um Ruße (carbon black), gefüllte Kieselsäure (Silica) in Kombination mit Silanisierungsschemikalien (z. B. ein Tetrasulfan wie Si 69), oder um neuere Füllstoffe wie unmodifizierte oder modifizierte Schichtsilikate. Bei der Gummimischung handelt es sich um eine Fertigmischung, an der zusätzlich zur Strahlenvernetzung noch eine konventionelle chemische Vernetzung vorgenommen werden kann. Im diesem Fall werden Aufschmelz- und Vulkanisationstemperatur sowie die Menge der Vernetzungsschemikalien entsprechend dem Anwendungszweck auf die mit der jeweiligen Strahlendosis erreichbare Vernetzung aufeinander abgestimmt. Die fließfähige Gummimischung wird anschließend von einer Zahnradpumpe durch eine in die Strahlungsabschirmung integrierte beheizte Zuleitung für die Schmelze bis zu einem Profil-Formgebungswerkzeug innerhalb der Strahlungsabschirmung transportiert. Die fließfähige Gummimischung wird anschließend in der Profildüse eines Formgebungswerkzeugs zu einem Lippen-Dichtprofil (mit den üblichen Abmessungen, zum Beispiel Breite 8 mm bis 20 mm und Höhe 7 mm bis 50 mm) geformt, welches unmittelbar nach dem Austritt aus dem Profil-Düsenschlitz im noch fließfähigen Zustand mit beschleunigten Elektronen bestrahlt wird. Die Elektronenenergie beträgt 10 MeV und die Bestrahlungsdosis

sis 500 kGy. Das nunmehr strahlenvernetzte Lippen-Dichtprofil wird durch die Strahlungsabschirmung aus dem Bestrahlungsraum heraus geführt und dort in üblicher Weise abgelegt oder aufgewickelt. Die direkte Elektronenbestrahlung der noch fließfähigen Gummimischung führt im Vergleich zur Festkörperbestrahlung zu dichteren und homogeneren Netzwerkstrukturen und damit zu einer höheren Festigkeit verbunden mit einer größeren Haltbarkeitsdauer.

Beispiel 7

[0046] Eine auf einem Innenmischer hergestellte strahlenvernetzbar, aber noch unvernetzte Gummimischung wird auf einer konventionellen Einschnecken-Gummipresse aufgeschmolzen. Die Mischung besteht üblicherweise aus 100 Gewichtsteilen (phr) Kautschukpolymeren, 0 bis 90 Gewichtsteilen Füllstoffe, 0 bis 50 Gewichtsteilen Weichmacher, 0 bis 10 Gewichtsteilen Verarbeitungshilfsmittel, 0 bis 2 Gewichtsteilen Alterungsschutzmittel und den üblichen Anteilen an Vernetzungschemikalien (z. B. Peroxid oder Schwefel, übliche Beschleuniger wie MBTS; Vulkanisationshilfsmittel wie Zinkoxid und Stearinsäure [siehe z. B.: W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989]. Bei den Kautschukpolymeren, die allein oder in Form von Blends (vorzugsweise aus 2 bis 3 Polymeren) eingesetzt werden, handelt es sich um übliche Typen (siehe z. B.: W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989] wie z. B. NBRs, H-NBRs, EPDMs, Fluorkautschuke, NR, BR, SBR-Typen usw. Bei den Füllstoffen handelt es sich üblicherweise um Ruß (carbon black), gefüllte Kieselsäure (Silica) in Kombination mit Silanisierungschemikalien (z. B. ein Tetrasulfan wie Si 69), oder um neuere Füllstoffe wie unmodifizierte oder modifizierte Schichtsilikate. Die nunmehr fließfähige Gummimischung wird anschließend von einer Zahnradpumpe durch die in die Strahlungsabschirmung integrierte beheizte Zuleitung für die Schmelze bis zu einem Profil-Formgebungswerkzeug innerhalb der Strahlungsabschirmung transportiert. Die fließfähige Gummimischung wird anschließend in der Profildüse eines Formgebungswerkzeugs zu einem Schlauch- bzw. Dichtprofil geformt, welches unmittelbar nach dem Austritt aus dem Profil-Düsen-schlitz und im noch fließfähigen Zustand direkt nacheinander mit unterschiedlich beschleunigten Elektronen bestrahlt wird. Die Elektronenenergie der ersten Bestrahlung beträgt 10 MeV und die Bestrahlungsdosis 500 kGy. und erzeugt eine weitestgehend homogene Grundvernetzung über den gesamten Profilquerschnitt. Die Elektronenenergie einer sich sofort anschließenden zweiten Bestrahlung beträgt 200 keV und erzeugt eine zusätzliche Vernetzung ausschließlich in der bereits vorvernetzten Profiloberfläche. Die auf diese Weise gradientenvernetzten Schlauch- oder Dichtprofile werden durch die

Strahlungsabschirmung aus dem Bestrahlungsraum herausgeführt und dort in üblicher Weise aufgewickelt oder abgelegt. Die sequentielle Gradientenvernetzung im fließfähigen Zustand der Gummimischung führt zu einem deutlich verbesserten mechanischen, insbesondere tribologischen Verhalten.

Beispiel 8

[0047] Gemäß Beispiel 1 schmelzevernetzte Polyethylenfolien werden unmittelbar nach deren Schmelzebestrahlung im noch warmen Zustand von beheizten Walzen erfasst, abgezogen, temperiert und axial gereckt. Gekühlte Walzen sorgen abschließend für die Folieverfestigung. Die dann verfestigte und vernetzte Polyethylenfolie wird durch eine lokale Strahlungsabschirmung aus dem Bestrahlungsraum herausgeführt und dort in üblicher Weise aufgewickelt. Durch die unmittelbar aufeinander folgende Kombination von Vernetzung und axialer Reckung bei erhöhten Temperaturen werden in einem einzigen Prozessschritt verschiedenartige Polyethylen-Schrumpffolien erzeugt.

Beispiel 9

[0048] Gemäß Beispiel 1 schmelzevernetzte Polyethylenfolien werden unmittelbar nach der Schmelzebestrahlung im noch warmen Zustand von einem Spannrahmen an sich bekannter Bauart erfasst und abgezogen, in diesem temperiert und biaxial gereckt, wobei letzteres sowohl simultan als auch sequentiell durchgeführt werden kann. Die derartig vernetzte und gereckte Polyethylenfolie wird vom Spannrahmen abgenadelt durch eine lokale Strahlungsabschirmung aus dem Bestrahlungsraum herausgeführt und dort in üblicher Weise aufgewickelt. Durch die unmittelbar aufeinander folgende Kombination von Schmelzevernetzung und biaxialer Reckung bei erhöhten Temperaturen werden in einem einzigen Prozessschritt verschiedenartige Polyethylen-Schrumpffolien erzeugt.

Bezugszeichenliste

- | | |
|---|--|
| 1 | Vorrichtungbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand |
| 2 | Strahlungsabschirmung |
| 3 | Zahnradpumpe |
| 4 | Zu- und Ableitungen |

- 5 Formgebungswerkzeug
- 6 Bestrahlungseinrichtung für Elektronenstrahlung
- 7 Weiterbehandlungs- oder -verarbeitungsvorrichtungen
- 8 Weiterbehandlungs- oder -verarbeitungsvorrichtungen
- 9 Fadenabzugsschacht
- 10 Formgebungswerkzeug
- 11 Granulator

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung, bestehend aus einem Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand, einer Strahlungsabschirmung für eine Elektronenbestrahlung und Abkühlvorrichtungen, sowie nachfolgend Weiterbehandlungs- oder Weiterverarbeitungsvorrichtungen, die vorhanden sein können, wobei innerhalb der Strahlungsabschirmung mindestens eine Bestrahlungseinrichtung für Elektronenstrahlung sowie Zu- und Ableitungen vorhanden sind, die einen kontinuierlichen Transport der fließfähigen Polymere mindestens durch die Strahlungsabschirmung hindurch in den Bereich der Bestrahlung und der mindestens innerhalb der Strahlungsabschirmung fließfähig bleibenden und modifizierten oder festen umgeformten und modifizierten Polymere aus dem Bereich der Bestrahlung heraus realisieren, wobei im Falle der Herstellung von festen umgeformten und modifizierten Polymeren innerhalb der Strahlungsabschirmung mindestens noch eine Formgebungsvorrichtung innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden ist und die fließfähigen Polymere nach der Formgebungsvorrichtung im Bereich der Bestrahlung frei im Raum schwebend vorhanden sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der das Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand ein Extruder oder ein Innenmischer oder ein Synthesereaktor ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei dem das Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand außerhalb der Strahlungsabschirmung angeordnet ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Strahlungsabschirmung aus einem Material aus Elementen mit hoher Ordnungszahl, wie Eisen, Blei, Wolfram, oder aus Beton besteht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der eine Bestrahlungsvorrichtung oberhalb und/oder unterhalb und/oder seitlich des Bestrahlungsbereiches angeordnet ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der sich innerhalb der Strahlungsabschirmung ein Strahlensfenster über, unter oder neben dem Bestrahlungsbereich befindet.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der Abzugs- und Abkühlvorrichtungen innerhalb der Strahlungsabschirmung vorhanden sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der als Abzugs- und Abkühlvorrichtungen Walzen vorhanden sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der innerhalb oder außerhalb der Strahlungsabschirmung Vorrichtungen zum Granulieren, Aufwickeln, Trennen und/oder Weitertransportieren vorhanden sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der zum Transport der fließfähigen Polymere Rohrleitungen vorhanden sind.

11. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Zu- und Ableitungen beheizbar sind.

12. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der nach dem Vorrichtungsbestandteil zum Überführen der Polymere in den fließfähigen Zustand eine Zahnradpumpe angeordnet ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Anordnung der Öffnungen in der Strahlungsabschirmung für die Zu- und Ableitungen keine direkte optische Sicht auf den Bestrahlungsbereich erlaubt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Bestrahlungseinrichtung im Falle der mindestens innerhalb der Strahlungsabschirmung fließfähig bleibenden und modifizierten Polymere eine Bestrahlungskammer mit einem Strahlensfenster innerhalb der Strahlungsabschirmung ist, innerhalb der die Modifizierung der fließfähigen Polymere erfolgt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, bei der die Bestrahlungskammer Transport- und/oder Mischeinrichtungen beinhaltet.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, bei der die Bestrahlungskammer durch seine geometrischen Abmessungen ein Schmelzprofil der fließfähigen Polymere in der Bestrahlungskammer erzeugt.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, bei dem die Bestrahlungskammer einen rechteckigen Querschnitt aufweist und die fließfähigen Polymere im Bereich der Bestrahlung eine folienähnliche Form aufweisen.

18. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der die Strahlungsabschirmung mit den Zu- und Ableitungen

in den kontinuierlichen Herstellungsprozess für Polymere integriert ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

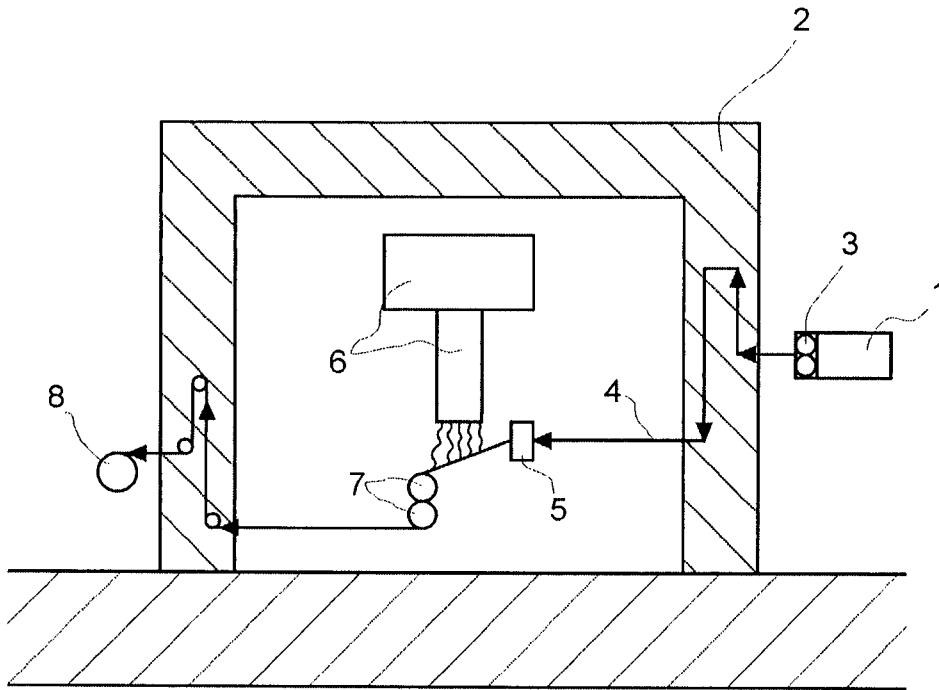


Fig. 1

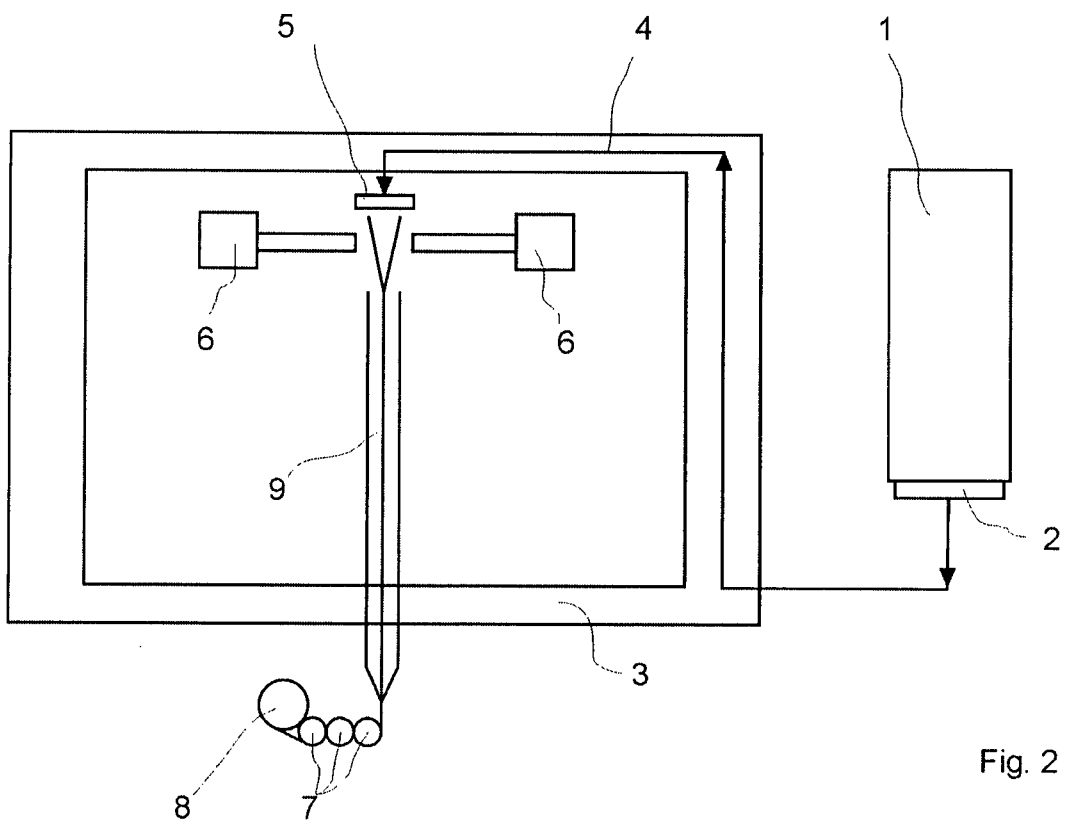


Fig. 2

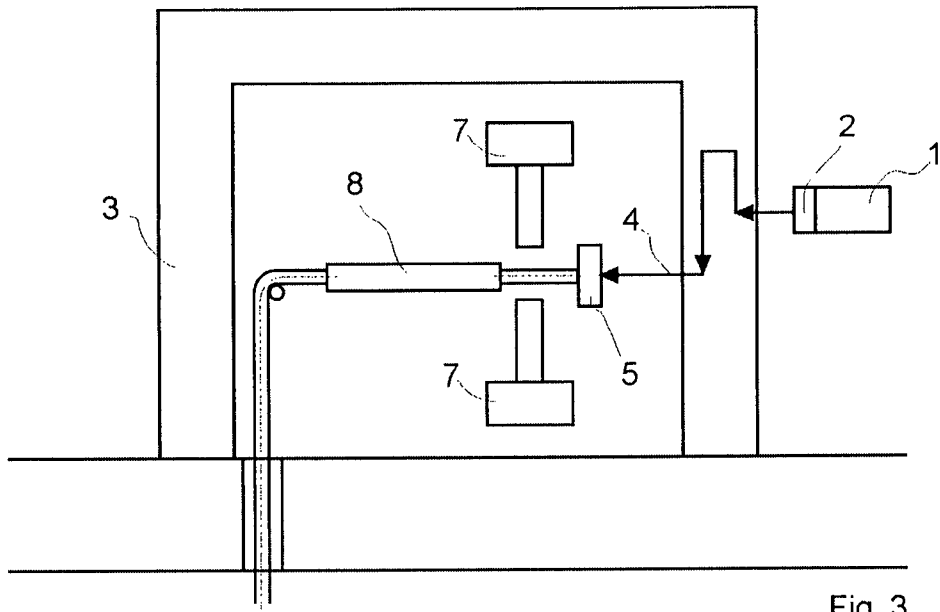


Fig. 3

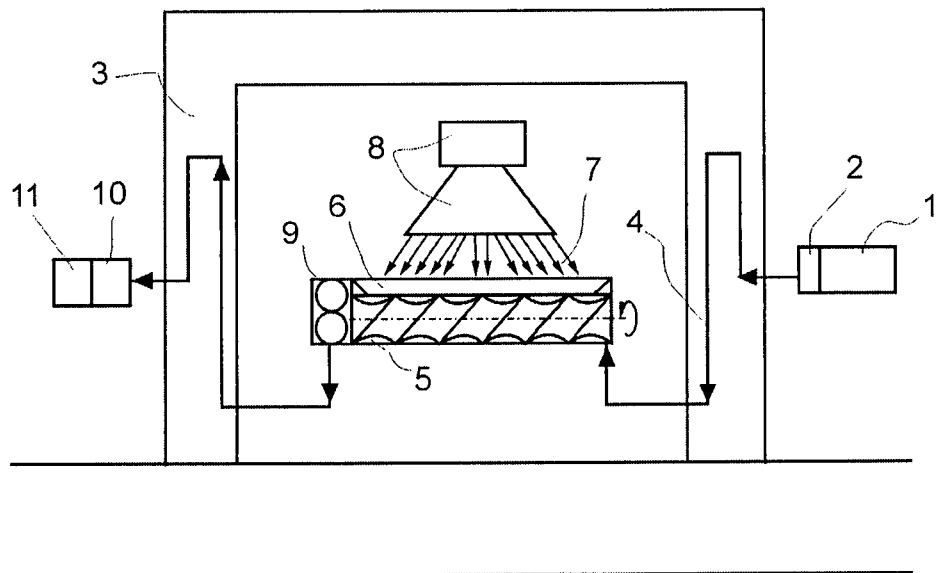


Fig. 4

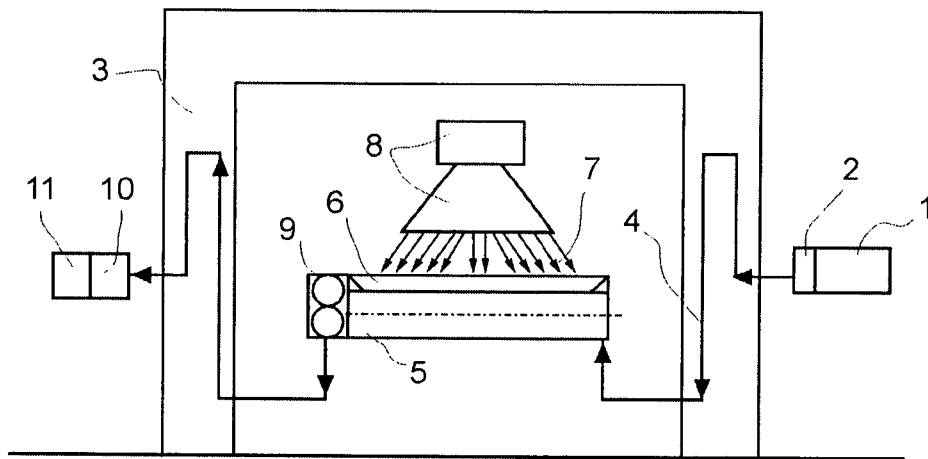


Fig. 5