

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2010 (28.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/121960 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 23/12 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055022
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2010 (16.04.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 002 642.8
24. April 2009 (24.04.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NASKAR, Kinsuk [IN/IN]; 35/D Deeanjee Street, Rishra, Hooghly 712248 (IN). GOHS, Uwe [DE/DE]; Weinbergstr. 68f, 01129 Dresden (DE). WIEßNER, Sven [DE/DE]; Max-Müller-Str. 50, 09123 Chemnitz (DE). LEUTERITZ, Andreas [DE/DE]; Gompitzer Str. 3, 01187 Dresden (DE). WAGENKNECHT, Udo [DE/DE]; Leipziger Str. 25, 04509 Krostitz (DE). LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, 01640 Coswig (DE). HEINRICH, Gert [DE/DE]; Podbielskistr. 5, 30163 Hannover (DE).
- (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC POLYMER COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG THERMOPLASTISCHER POLYMERCOMPOUNDS

(57) Abstract: The invention pertains to the fields of chemistry and process technology and relates to a method for producing thermoplastic polymer compounds (e.g., thermoplastic vulcanizates) made of at least two different polymers (e.g., thermoplastic and elastomer) having optionally polymerizable monomers, fillers, reinforcing agents, pigments, and additives, which are then processed to form molded parts and can be used, for example, in the automotive industry, in vehicle construction, and in the electrical industry. The aim of the present invention is to specify a method for producing thermoplastic polymer compounds having dispersed, cross-linked polymer particles in a simple and low-cost manner. This aim is achieved by a method for producing a thermoplastic polymer compound, wherein materials made of at least two different polymers, of which at least one is a thermoplastic and at least one is a cross-linking polymer, are exposed in the molten state to irradiation by means of high-energy electrons at a point in time as close as possible to the dynamic mixing conditions of the production process, said irradiation being defined in terms of location and intensity.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Verfahrenstechnik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polymercompounds (z. B. Thermoplastische Vulkanisate) aus mindestens zwei verschiedenen Polymeren (z. B. Thermoplast und Elastomer) mit gegebenenfalls polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungstoffen, Pigmenten sowie Additiven, die dann zu Formteilen verarbeitet und beispielsweise in der Autoindustrie, im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie zum Einsatz kommen können. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Herstellung thermoplastischer Polymercompounds mit dispers verteilten vernetzten Polymerpartikeln in einfacher und kostengünstiger Art und Weise. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polymercompounds bei dem Materialien mindestens aus zwei verschiedenen Polymeren, wovon mindestens eines ein Thermoplast und mindestens eines ein vernetzendes Polymer ist, in schmelzflüssigem Zustand zeitnah zu den dynamischen Mischbedingungen des Herstellungsprozesses einer örtlich und hinsichtlich der Intensität definierten Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen ausgesetzt werden.

WO 2010/121960 A1

Verfahren zur Herstellung Thermoplastischer Polymercompounds

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Verfahrenstechnik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thermoplastischen Polymercompounds (z. B. Thermoplastische Vulkanisate) aus mindestens zwei verschiedenen Polymeren (z. B. Thermoplast und Elastomer) mit gegebenenfalls polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungsstoffen, Pigmenten sowie Additiven, die dann zu Formteilen verarbeitet und beispielsweise in der Autoindustrie, im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie zum Einsatz kommen können.

Zu den Thermoplastischen Polymercompounds gehören auch die Thermoplastischen Vulkanisate (TPV). Diese bestehen aus einer harten und weichen Phase, wobei die weiche Phase mehr oder weniger vernetzt vorliegt. Die Eigenschaften von TPVs hängen von Anteil, Vernetzungsgrad, Größe und Dispergierung der partikulären Weichphase ab. Die elastischen Eigenschaften des TPV erfordern eine Phasenkopplung zwischen harter und weicher Phase und nehmen mit feinerer Verteilung und zunehmendem Vernetzungsgrad der Elastomerphase zu.

TPVs decken mit ihren Werkstoffeigenschaften ein weites Einsatzfeld von typischen Gummianwendungen bis in die Domäne der schlagzäh modifizierten Thermoplaste ab und eignen sich dabei besonders für alle dynamisch und semidynamisch beanspruchten Bauteile. Sie werden z. B. wegen der guten Rutschfestigkeit und bei entsprechender Thermoplast-Elastomer-Kombination wegen ihrer ausgezeichneten Ölbeständigkeit bevorzugt in Automobilanwendungen eingesetzt. Für Anwendungen im Automobilinnenraum sind TPV's mit geringem fogging und hoher Widerstandsfähigkeit der Oberflächen erforderlich. Diese Materialien basieren meist auf Polypropylen und einem feinverteilten, vollständig vernetzten Elastomer, wie z. B. Polyolefin-Elastomer.

Die gegenwärtige Herstellung der TPVs erfolgt mittels dynamischer Vulkanisation. Das heißt, während des Misch- und Dispergierprozesses erfolgt die "in situ Vernetzung" der elastomeren Phase. Der Begriff „Dynamische Vulkanisation“ wurde in den grundlegenden Arbeiten von GESSLER (US 3,037,954 B) und FISCHER (US 3,835,201 B) geprägt und ab 1977 vor allem durch die Arbeiten von CORAN und PATEL (US 4,104,210 B, US 4,130,535 B, US 4,130,535 B) zur Herstellung kommerziell genutzter TPVs eingesetzt. In all diesen Fällen erfolgt die Initiierung der Vernetzungsreaktion der elastomeren Phase entweder mittels thermisch aktivierbarer Radikalbildner, z. B. Peroxiden, oder thermisch aktivierbaren Polymeren (z. B. Phenolharzen) oder thermisch aktivierbaren funktionellen Gruppen (z. B. reaktive Aminogruppen). Dabei sind Mischprozess, Wärmetransport und chemische Reaktion über komplexe Wechselwirkungen voneinander abhängig und Nebenreaktionen, wie z. B. der Abbau der Thermoplastmatrix, können oft nicht vermieden werden.

Die zunehmende gewerbliche Anwendung von TPVs in den verschiedensten technischen Bereichen, wie Fahrzeugindustrie, Schienenfahrzeugbau, Elektroindustrie und Gerätebau, erfordert Herstellungsverfahren, mit denen die TPVs in der gewünschten Qualität und mit Hilfe einfacher Fertigungsverfahren bereitgestellt werden können. TPVs sind heute nach einstufigen Verfahren in kontinuierlich arbeitenden Schneckenmischaggregaten, z. B. Gleichdralldoppelschneckenextruder, herstellbar. Dabei sind verschiedene Möglichkeiten der kontinuierlichen Dosierung der Kautschukkomponenten realisiert worden, wobei ein bekanntes Verfahren die Kautschukextrusion

und reaktive Compoundierung vereint (Presseinformation der KraussMaffei Berstorff GmbH Hannover, 18.06.2008). Dies ist eine besonders interessante Lösung, da die üblicherweise in nicht rieselfähiger Form vorliegende Kautschukkomponente ohne weitere Vorbehandlungsschritte direkt als Streifen eingesetzt werden kann

In der Aufschmelzzone des Extruders werden die Hauptrezepturbestandteile, z. B. PP und EPDM, plastifiziert und vermischt. Gegebenenfalls erfolgt gleichzeitig die Einarbeitung von Zusatzstoffen (z. B. Reaktionsbeschleuniger, Füllstoff, UV-Schutz sowie eventuelle Farbstoffe). Es folgen Dispergier- und Homogenisierzonen, sowie weitere Mischzonen zur Einarbeitung von Prozessölen. Im vorletzten Verfahrensschritt erfolgt die Zugabe des chemischen Vernetzungsmittels (z. B. Peroxid), wobei die Verweilzeit und Mischwirkung der sich anschließenden Schneckenzone über Vernetzungsgrad und Phasenmorphologie der TPVs entscheidet. Im letzten Verfahrensschritt wird das TPV unter Vakuum entgast, bevor sich die Austragszone, gegebenenfalls unter Verwendung einer Zahnradpumpe als Austragsorgan, anschließt. Die Ausbildung der gewünschten Phasenmorphologie und die physikalischen Eigenschaften der TPVs werden maßgeblich durch den Schneckenaufbau und die in das Extrudat eingebrachten Scher- und Dehnspannungen bestimmt. Dabei sind Verfahrenslängen von deutlich über 50 L/D (L/D beschreibt das Verhältnis von Schneckenlänge zu Schneckendurchmesser) (z. B. 57 L/D) erforderlich, damit alle notwendigen Prozessschritte in einer gezielten verfahrenstechnischen Abfolge durchgeführt werden können (Firmenschrift C0068/0904DE der Fa. Coperion Holding GmbH Stuttgart, 2004).

In der wissenschaftlichen Literatur wird auch über die Herstellung von TPVs auf PE/EPDM-Basis mit resolbasiertem Vernetzungssystem in einem vergleichsweise kurzen Doppelschneckenextruder mit 29 L/D berichtet, wobei alle Rezepturkomponenten gemeinsam in den Extrudereinzug dosiert wurden. Es konnte dabei festgestellt werden, dass die für das Eigenschaftsbild der TPVs notwendigen Schritte der dynamischen Vulkanisation, d. h. in-situ Vernetzung und Dispersion der Elastomerphase, aufgrund der effektiven Mischwirkung im Extruder bereits nach einer Verfahrenslänge von 15 L/D abgeschlossen ist (M. van Duin, A.V. Machado, Polymer Degradation and Stability 90 ,2005, pp. 340-345). Über eine kommerzielle Umsetzung dieser Erkenntnisse wird nicht berichtet.

Im Stand der Technik wird über eine Vielzahl möglicher Thermoplast-Kautschuk-Kombinationen zur Herstellung von TPVs berichtet, so z. B. als Thermoplast Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA) und als Elastomer beispielsweise Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Natur-Kautschuk (NR), Nitrilkautschuk (NBR), Butylkautschuke (IIR), Halobutylkautschuke (XIIR) in Kombination mit polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungsstoffen (z. B. Fasern), Pigmenten und Additiven. Dabei ist anzumerken, dass auf dem Weg der radikalisch initiierten dynamischen Vulkanisation z. B. mittels Peroxiden, bevorzugt vernetzende Thermoplastmatrices, wie z. B. das unter kommerziellen und werkstofflichen Gesichtspunkten attraktive Polyethylen, bisher nicht verwendet werden können, da die Beschränkung der Vernetzungsreaktion auf die Weichphase bei Einsatz thermisch aktivierbarer Radikalbildner kaum sichergestellt werden kann.

Derzeit zeigen alle nach industriellen Prozessen hergestellten TPVs Begrenzungen bezüglich stofflicher als auch verfahrenstechnischer Parameter. So zieht die Verwendung von Phenolharzen als Vernetzungsmittel aufgrund deren Hygroskopizität die Notwendigkeit einer aufwändigen Materialtrocknung vor der reaktiven Compounding nach sich und aufgrund der ausgeprägten dunkelbraunen Eigenfärbung finden derartige TPVs nur ein begrenztes Einsatzfeld (DE 60 2004 005 499 T2). Diese Nachteile können zwar durch Anwendung des radikalisch initiierten Vernetzungsmechanismus' auf Basis organischer Peroxide umgangen werden, wobei jedoch die geringe Selektivität bei freien Radikalreaktionen zu einer Reihe unerwünschter Nebenreaktionen (z. B. Abbau bei PP, Vernetzung bei PE) in der Thermoplastmatrix führt, welche das Eigenschaftsbild derartiger TPVs stark beeinträchtigen können. Neben aufwändiger Maßnahmen zur Rezepturanpassung auf chemischem Wege - Einsatz von Coagenten auf Acrylat- oder Phenolbasis oder Verwendung multifunktionaler Peroxide - (DE 60 2004 005 499 T2), muss auch der Prozessführung bei der dynamischen Vulkanisation im Hinblick auf Temperaturführung, Mischsequenz und Verweilzeit besondere Beachtung geschenkt werden. Dabei erweist sich vor allem bei der unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Gesichtspunkten zielführenden kontinuierlichen einstufigen TPV-Herstellung im Doppelschneckenextruder die Gewährleistung ausreichender Reaktionszeiten als Problem, dem nur durch eine konstruktive Vergrößerung der Prozesslänge oder eine Reduzierung des Durchsat-

zes begegnet werden kann. Während der ersten Lösung konstruktive Grenzen gesetzt sind, ist eine Durchsatzreduktion, d. h. Verringerung der möglichen Ausstoßleistung der Anlage, aus wirtschaftlicher Sicht nicht zielführend. Somit ist lediglich eine Verringerung der angesprochenen Nachteile durch die aufgeführten Möglichkeiten gegeben, ein vollständiges Vermeiden aufgrund der inhärenten Zerfallseigenschaften des radikalbildenden Peroxides mit temperatur- und konzentrationsabhängiger sowie nichtlinearer Radikalbildungsrate ist aber unmöglich.

Weiterhin sind Verfahren zur Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen bekannt, wie beispielsweise die Vernetzung von Polymeren (z. B. Thermoplaste, Elastomere), die Härtung von Reaktivharzsystemen zur Herstellung von Faser-Polymermatrix-Formteilen und die Funktionalisierung (z. B. PTFE). Diese Anwendungen beruhen z. T. auf einem räumlich und zeitlich präzisen Energieeintrag mittels energiereicher Elektronen zur Erzeugung angeregter Atome oder Moleküle sowie Ionen, die bevorzugt Radikale bilden und komplexe chemische Reaktionen induzieren. Im Ergebnis entsteht ein Polymer mit veränderten chemischen, elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften (A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A, 1952, vol. 215, pp. 187-214).

Die Vernetzung von Thermoplasten und Elastomeren mittels energiereicher Elektronen ist Stand der Technik und erfolgt bisher ausschließlich unter stationären Bedingungen (z. B. am Formteil, an Polymeren im fließfähigen Zustand). Vorteile der Vernetzung mit energiereichen Elektronen sind die Möglichkeit der Fertigung großer Bauteile ohne den Einsatz eines Autoklaven, eine erhöhte Energieeffizienz von bis zu 70 % (gegenüber dem thermischen Pressprozess), geringe Gasemission, kürzere Härtungszeiten, der Verzicht auf zusätzliche Radikalbildner und die Möglichkeit der kompletten Einbindung der verwendeten Materialien in das Netzwerk (Abaris, EB Curing Technology, Las Vegas, 1994; Norris, R., EB Curing of Composites Workshop, 1996).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Herstellung thermoplastischer Polymercompounds mit dispers verteilten vernetzten Polymerpartikeln in einfacher und kostengünstiger Art und Weise.

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

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polymercompounds werden Materialien mindestens aus zwei verschiedenen Polymeren, wovon mindestens eines ein Thermoplast und mindestens eines ein vernetzendes Polymer ist, wobei weitere Stoffen zugegeben werden können, in schmelzflüssigem Zustand zeitnah zu den dynamischen Mischbedingungen des Herstellungsprozesses einer örtlich und hinsichtlich der Intensität definierten Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen ausgesetzt.

Vorteilhafterweise wird ein Polymer eingesetzt, das ein Elastomer ist.

Ebenfalls vorteilhafterweise werden zwei verschiedene Polymere eingesetzt, wobei das eine Polymer ein Elastomer und das andere Polymer ein Thermoplast ist.

Weiterhin vorteilhafterweise wird ein Polymer eingesetzt, das ein Elektronen härtbares Reaktivharz ist, wobei noch vorteilhafterweise als Elektronen härtbares Reaktivharz ein ungesättigtes Polyesterharz oder Polyesteracrylatharz oder Epoxyacrylatharz oder Urethanacrylatharz oder Aminoacrylatharz eingesetzt wird.

Und ebenfalls vorteilhafterweise werden als weitere Stoffe polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungstoffen, Pigmenten sowie Additiven eingesetzt.

Vorteilhaft ist es auch, wenn die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.

Und auch vorteilhaft ist es, wenn energiereiche Elektronen mit einer Energie von 70 keV bis 10 MeV eingesetzt werden.

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen mit Dosiswerten im Bereich von 2 kGy bis 250 kGy durchgeführt wird.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen mit Dosisraten im Bereich von 0,1 kGy/U bis 500 kGy/U durchgeführt wird.

Und von Vorteil ist es auch, wenn die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen an mehreren verschiedenen Orten im Material und/oder im Herstellungsprozess durchgeführt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es erstmals möglich, thermoplastische Polymercompounds mit dispers verteilten vernetzten Polymerpartikeln herzustellen, bei denen die Werkstoffmorphologie, wie der Vernetzungsgrad, Größe und Dispergierung der vernetzten Polymerpartikel, Phasenkompatibilisierung sowie Funktionalisierung, über den örtlich und hinsichtlich der Intensität definierten Energieeintrag mit pro Umdrehung eingebrachter Dosis, dem Behandlungsvolumen und der Gasatmosphäre definiert gesteuert werden kann. Dabei erfolgt der Energieeintrag unter den dynamischen Mischbedingungen des Herstellungsprozesses, wobei damit insbesondere die Scher- und Dehnbeanspruchungen gemeint sind. Die Bestrahlung kann dabei auch vor dem Einsetzen von Scher- und Dehnbeanspruchungen erfolgen, ist aber erfindungsgemäß nur erfolgreich, wenn danach unmittelbar die Scher- und Dehnbeanspruchungen realisiert werden.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangsmaterialien zur Herstellung von TPVs mit energiereichen Elektronen während des Herstellungsprozesses beaufschlagt.

Als Ausgangsmaterialien werden mindestens zwei verschiedene Polymere eingesetzt, wovon mindestens eines ein Thermoplast und mindestens eines ein vernetzendes Polymer ist. Unter vernetzenden Polymeren sollen solche verstanden werden, die mittels Bestrahlung mit energiereichen Elektronen selbst vernetzbar sind oder unter Einsatz eines Vernetzungsadditivs vernetzen.

Als Polymere können neben einem Thermoplasten vor allem Elastomere als vernetzbare Polymere eingesetzt werden. Es können aber auch nur Thermoplaste eingesetzt werden, wobei von den mindestens zwei verschiedenen Thermoplasten dann immer ein Thermoplast mittels Bestrahlung mit energiereichen Elektronen vernetzbar sein muss.

Ebenfalls besteht erfindungsgemäß die Möglichkeit als Ausgangsstoffe solche Polymere einzusetzen, die allein mittels Bestrahlung mit energiereichen Elektronen nicht vernetzen, aber unter Zugabe eines Vernetzungsadditives vernetzen.

Die Vernetzung erfolgt erfindungsgemäß mittels der Bestrahlung mit energiereichen Elektronen. Dabei kann es sich um eine radikalische und/oder kationische Vernetzung handeln.

Erfindungsgemäß erfolgt die Bestrahlung der Ausgangsstoffe erst dann, wenn die Ausgangsstoffe sich im schmelzflüssigen Zustand befinden. Während der Bestrahlung werden angeregte Atome oder Moleküle sowie Ionen erzeugt, die bevorzugt Radikale bilden und komplexe chemische Reaktionen im behandelten Schmelzvolumen des Aufbereitungsprozesses induzieren. Als schmelzflüssiger Zustand soll im Rahmen dieser Erfindung der Zustand der Ausgangsstoffe verstanden werden, den sie während des Schmelzeverarbeitungsprozesses nach dem Stand der Technik üblicherweise erreichen, das heißt, es muss keine weitere Temperatureintragung in den vorhandenen Herstellungsprozess erfolgen.

Hinzu kommt, dass durch die definierte Steuerbarkeit des Energieeintrages hinsichtlich des konkreten Ortes des zu modifizierenden Polymerschmelzevolumens und auch der Intensität (Intensität, das heißt, die pro Umdrehung der Compoundiermaschine eingebrachte Dosis im modifizierten Polymerschmelzevolumen) des Energieeintrages erfindungsgemäß die Werkstoffmorphologie eingestellt und gesteuert wird.

Die Ausbildung der gewünschten Phasenmorphologie und die physikalischen Eigenschaften der TPVs werden im Wesentlichen durch den Schnecken Aufbau und die in das Extrudat eingebrachten Scher- und Dehnspannungen bestimmt. Erfindungsgemäß erfolgt die Bestrahlung zeitnah zu den dynamischen Mischbedingungen des Herstellungsprozesses, wodurch die erfindungsgemäße Modifizierung bewirkt wird.

Durch die erfindungsgemäße Lösung wird in den bisherigen Herstellungsprozess für TPVs kein zusätzlicher Prozessschritt eingeführt, sondern es wird die thermisch induzierte Radikalbildung über zusätzliche Radikalbildner oder thermisch aktivierbare Polymere (z. B. Phenolharze) oder thermisch aktivierbare funktionelle Gruppen durch eine Elektronen induzierte Radikalbildung ausgetauscht.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass die Polymerradikale unabhängig von der Temperatur in einem wählbaren Behandlungsgebiet innerhalb der Materialmasse und/oder im Herstellungsprozess entsprechend den Erfordernissen der gewünschten chemischen Reaktion erzeugt werden können. Dies bedeutet, dass die chemische Reaktion nur in einem gezielt gewählten Gebiet innerhalb der Materialmasse ausgelöst werden kann. Es bedeutet aber auch, dass eine örtlich und/oder zeitlich sequentielle Bestrahlung in einer kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Compoundiermaschine für Polymerschmelze erfolgen kann, wobei jedoch der schmelzflüssige Zustand des Materials bereits vorliegen muss. Beispielsweise kann die Bestrahlung in einem Extruder an jeder gewünschten Stelle des Extruders bei entsprechendem Aufbau von Zylinder und Schnecke im Bereich der Bestrahlungsorte durchgeführt werden, wobei jedoch der schmelzflüssige Zustand des Materials bereits vorliegen muss.

Dabei ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn die Bestrahlung mit energiereichen Elektronen im Schmelzaufbereitungsprozess mit einer dem zu modifizierenden System angepassten Dosis (Dosis, d. h. absorbierte Energie pro Masseneinheit) pro Umdrehung realisiert wird. Der Energieeintrag wird dabei in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung der Schmelze gewählt.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, dass mit der erfindungsgemäßen Bestrahlung auch eine Steuerung der Werkstoffmorphologie durch den zeitlich und räumlich exakt steuerbaren Energieeintrag durch die energiereichen Elektronen realisiert werden kann. Damit können beispielsweise der Vernetzungsgrad, die Größe und Dispergierung der vernetzten Polymerpartikel, die Phasenkompatibilisierung sowie die Funktionalisierung der thermoplastischen Matrix weitgehend über die pro Umdrehung eingebrachte Dosis, das Behandlungsvolumen und die Gasatmosphäre gesteuert werden.

Ebenso vorteilhaft ist es, dass die Bestrahlung in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft und/oder im Vakuum durchgeführt werden kann.

Der besondere Vorteil der vorliegenden Lösung besteht nicht nur in der Vernetzung des elastomeren Phase sondern auch darin, dass mit dem Energieeintrag durch energiereiche Elektronen auch funktionelle Gruppen erzeugt werden können, die zu

einer besseren Kompatibilität der Stoffsysteme und einer Erhöhung der Hydrophilie der Oberfläche führen.

Mit den neuerdings verfügbaren kompakten und leistungsfähigen Elektronenbeschleunigern ergibt sich nun auch die Möglichkeit, Polymeraufbereitung und Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen unter den dynamischen Bedingungen des Schmelzaufbereitungsprozesses thermoplastischer Polymercompounds zu kombinieren, sowie einen kompakten Anlagenaufbau inklusive Abschirmung und die Integration in die Fertigungslinie in den verschiedensten technischen Bereichen zu realisieren.

Nachfolgend wird die Erfindung an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein TPV bestehend aus einem Polypropylen-Homopolymer (50 Ma.-%) und einem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM; 50 Ma.-%) wird unter folgenden Bedingungen durch Bestrahlung mit Elektronen in einer Brabender-Knetkammer hergestellt:

Aufbereitungszeit [Minuten]	: 16
mittlere Aufbereitungstemperatur [°C]	: 175 ... 180
Knetwellendrehzahl [Umdrehung/Min.]	: 45
Elektronenenergie [MeV]	: 1,5
Behandlungszeit [s]	: 60
absorbierte Dosis [kGy]	: 50
absorbierte Dosis pro Umdrehung [kGy/U]	: ~ 11
Gasatmosphäre	: Luft

Anschließend wird das TPV zu einem Prüfstab verarbeitet (Pressen), an dem die nachfolgenden Eigenschaften ermittelt wurden:

- Reißdehnung [%]	: 298 ± 35
- Zugfestigkeit [MPa]	: 9,2 ± 0,3
- E-Modul [MPa]	: 156 ± 8
- Gelgehalt [%, bezogen auf EPDM]	: 128
- Größe der EPDM-Partikel [µm]	: 0,2 ... 3

Beispiel 2

Ein TPV bestehend aus einem Polypropylen-Homopolymer (50 Ma.-%) und einem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM; 50 Ma.-%) wird unter folgenden Bedingungen durch Bestrahlung mit Elektronen in einer Brabender-Knetkammer hergestellt:

Aufbereitungszeit [Minuten]	: 16
mittlere Aufbereitungstemperatur [°C]	: 175 ... 180
Knetwellendrehzahl [Umdrehung/Min.]	: 45
Elektronenenergie [MeV]	: 1,5
Behandlungszeit [s]	: 60
absorbierte Dosis [kGy]	: 100
absorbierte Dosis pro Umdrehung [kGy/U]	: ~ 22
Gasatmosphäre	: Luft

Anschließend wird das TPV zu einem Prüfstab verarbeitet (Pressen), an dem die nachfolgenden Eigenschaften ermittelt wurden:

- Reißdehnung [%]	: 282 ± 28
- Zugfestigkeit [MPa]	: $9,8 \pm 0,2$
- E-Modul [MPa]	: 173 ± 20
- Gelgehalt [%, bezogen auf EPDM]	: 130
- Größe der EPDM-Partikel [μm]	: 0,2 ... 3

Beispiel 3

Ein TPV bestehend aus einem Polypropylen-Homopolymer (50 Ma.-%) und einem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM; 50 Ma.-%) wird unter folgenden Bedingungen durch Bestrahlung mit Elektronen in einer Brabender-Knetkammer hergestellt:

Aufbereitungszeit [Minuten]	: 16
mittlere Aufbereitungstemperatur [°C]	: 175 ... 180

Knetwellendrehzahl [Umdrehung/Min.]	: 45
Elektronenenergie [MeV]	: 1,5
Behandlungszeit [s]	: 15
absorbierte Dosis [kGy]	: 100
absorbierte Dosis pro Umdrehung [kGy/U]	: ~ 90
Gasatmosphäre	: Luft

Anschließend wird das TPV zu einem Prüfstab verarbeitet (Pressen), an dem die nachfolgenden Eigenschaften ermittelt wurden:

- Reißdehnung [%] : 624 ± 41
- Zugfestigkeit [MPa] : $14,7 \pm 0,5$
- E-Modul [MPa] : 176 ± 3
- Gelgehalt [%, bezogen auf EPDM] : 125
- Größe der EPDM-Partikel [μm] : 0,04 ... 2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polymercompounds bei dem Materialien mindestens aus zwei verschiedenen Polymeren, wovon mindestens eines ein Thermoplast und mindestens eines ein vernetzendes Polymer ist, wobei weitere Stoffen zugegeben werden können, in schmelzflüssigem Zustand zeitnah zu den dynamischen Mischbedingungen des Herstellungsprozesses einer örtlich und hinsichtlich der Intensität definierten Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen ausgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Polymer eingesetzt wird, das ein Elastomer ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zwei verschiedene Polymere eingesetzt werden, wobei das eine Polymer ein Elastomer und das andere Polymer ein Thermoplast ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Polymer eingesetzt wird, das ein Elektronen härtbares Reaktivharz ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Elektronen härtbares Reaktivharz ein ungesättigtes Polyesterharz oder Polyesteracrylatharz oder Epoxyacrylatharz oder Urethanacrylatharz oder Aminoacrylatharz eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als weitere Stoffe polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungsstoffen, Pigmenten sowie Additiven eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem energiereiche Elektronen mit einer Energie von 70 keV bis 10 MeV eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen mit Dosiswerten im Bereich von 2 kGy bis 250 kGy durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen mit Dosisraten im Bereich von 0,1 kGy/U bis 500 kGy/U durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bestrahlung mittels energiereicher Elektronen an mehreren verschiedenen Orten im Material und/oder im Herstellungsprozess durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L23/12 C08L23/16 C08J3/24 C08J3/28
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C08J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>S. LOPEZ-QUINTANA, C. ROSALES, I. GOBERNADO-MITRE, J.C. MERINO, J.M. PASTOR: "Effect of beta-irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends" POLYMER, vol. 45, 28 September 2004 (2004-09-28), pages 8041-8050, XP002592413 DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.039 page 8041 - page 8042; table 2 ----- -/--</p>	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2010

Date of mailing of the international search report

04/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055022

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZUGA M D ET AL: "Products of Ethylene-Propylene Terpolymer Rubber (EPDM) Obtained by an Environmentally Friendly Process" ADVANCED MATERIALS RESEARCH, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, CH LNKD- DOI:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.23.333, vol. 23, 1 October 2007 (2007-10-01), pages 333-336, XP009136326 ISSN: 1022-6680 page 335 - page 336; figures 9-12	1-11
X	US 2006/004142 A1 (PARK EDWARD H [US] ET AL PARK EDWARD HOSUNG [US] ET AL) 5 January 2006 (2006-01-05) claims 1, 35,43-45	1-11
X	US 2006/003126 A1 (PARK EDWARD H [US] ET AL PARK EDWARD HOSUNG [US] ET AL) 5 January 2006 (2006-01-05) claims 1, 7-10	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/055022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006004142 A1	05-01-2006	CA 2509656 A1 MX PA05007177 A	30-12-2005 22-02-2006
US 2006003126 A1	05-01-2006	CA 2509675 A1 MX PA05007174 A	30-12-2005 22-02-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055022

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L23/12 C08L23/16 C08J3/24 C08J3/28
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08L C08J B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	S. LOPEZ-QUINTANA, C. ROSALES, I. GOBERNADO-MITRE, J.C. MERINO, J.M. PASTOR: "Effect of beta-irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends" POLYMER, Bd. 45, 28. September 2004 (2004-09-28), Seiten 8041-8050, XP002592413 DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.039 Seite 8041 - Seite 8042; Tabelle 2 ----- -/--	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Höfler, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055022

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZUGA M D ET AL: "Products of Ethylene-Propylene Terpolymer Rubber (EPDM) Obtained by an Environmentally Friendly Process" ADVANCED MATERIALS RESEARCH, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, CH LNKD- DOI:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.23.333, Bd. 23, 1. Oktober 2007 (2007-10-01), Seiten 333-336, XP009136326 ISSN: 1022-6680 Seite 335 - Seite 336; Abbildungen 9-12	1-11
X	US 2006/004142 A1 (PARK EDWARD H [US] ET AL PARK EDWARD HOSUNG [US] ET AL) 5. Januar 2006 (2006-01-05) Ansprüche 1, 35, 43-45	1-11
X	US 2006/003126 A1 (PARK EDWARD H [US] ET AL PARK EDWARD HOSUNG [US] ET AL) 5. Januar 2006 (2006-01-05) Ansprüche 1, 7-10	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006004142 A1	05-01-2006	CA 2509656 A1 MX PA05007177 A	30-12-2005 22-02-2006
US 2006003126 A1	05-01-2006	CA 2509675 A1 MX PA05007174 A	30-12-2005 22-02-2006