

(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  
12. April 2007 (12.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/039380 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01J 19/08** (2006.01) **B01J 19/26** (2006.01)  
**C08J 3/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/066026

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2006 (05.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 048 189.2  
30. September 2005 (30.09.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMER-FORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEPHAN, Michael**

[DE/DE]; Trattendorfer Str. 14, 01239 Dresden (DE).  
**HEINRICH, Gert** [DE/DE]; Podbielskistr. 5, 30163 Hannover (DE). **DORSCHNER, Helmut** [DE/DE]; Fidelio-F.-Finke-Str. 3, 01326 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Marion**; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (DE).

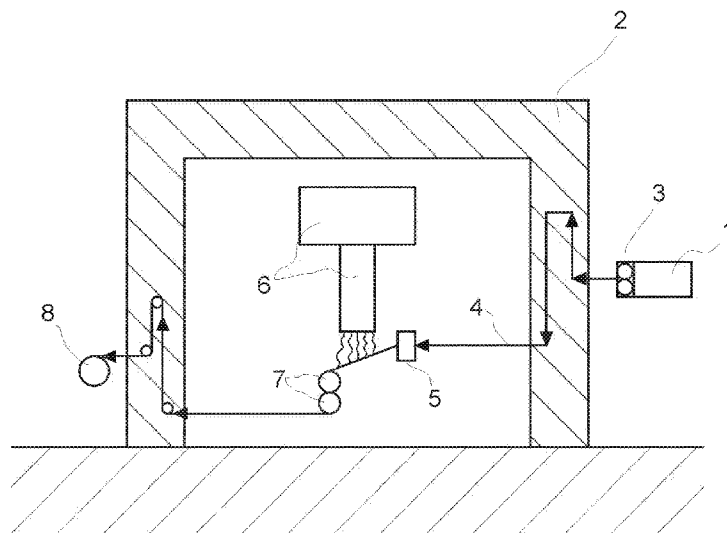
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: APPARATUS FOR THE CONTINUOUS MODIFICATION OF POLYMERS IN THE FREE-FLOWING STATE BY MEANS OF ELECTRON RADIATION

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN MODIFIZIERUNG VON POLYMEREN IM FLIESSFÄHIGEN ZUSTAND MITTELS ELEKTRONENSTRAHLUNG



(57) Abstract: The invention relates to the field of polymer chemistry, more particularly an apparatus for continuously modifying polymers that can be processed into molded parts or semifinished products prior to, during, and following the modification process. The aim of the invention is to create an apparatus in which a melt is created and modified in a combined manner in a continuous process and which results in improved properties of the polymers. Said aim is achieved by an apparatus comprising a component for converting the polymers into the free-flowing state, a radiation shield for electron radiation, and cooling devices. A radiation device for electron radiation as well as feeding ducts and discharge ducts are provided inside the radiation shield. A molding device is provided inside the radiation shield while the free-flowing polymers are freely suspended in space in the radiation zone downstream from the molding device in case solid shaped and modified polymers are produced inside the radiation shield.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/039380 A1



GH, GM, KE, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

---

**(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 Schmelzeerzeugung 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.

Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung

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.

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.

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.: IRaP2004-6<sup>th</sup>, 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, 3<sup>rd</sup> 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].

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.

Weiterhin ist in JP 53143796 ein Verfahren für die kontinuierliche Ummantelung von Elektrokabeln mit vernetztem Polyethylen beschrieben worden. Danach wird ein metallischer Leiter als Kern von einer Gangspinn 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.

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.

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 sich 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.

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.

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

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 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.

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

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

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

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

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

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

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

Von Vorteil ist es auch, wenn innerhalb oder außerhalb der Strahlungsabschirmung Vorrichtungen zum Granulieren, Aufwickeln, Trennen und/oder Weitertransportieren vorhanden sind.

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

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

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

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.

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.

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

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.

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

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 Polymerschmelze 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.

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.



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.

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.

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.

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.

Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Dabei zeigen

- Fig. 1 den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzefolien,
- Fig. 2 den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzefäden,
- Fig. 3 den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Schmelzerohren,
- Fig. 4 den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Granulaten mit Durchmischung während der Bestrahlung,
- Fig. 5 den kontinuierlichen Herstellungs- und Elektronenbestrahlungsprozess von Granulaten,

Beispiel 1 (siehe Fig. 1)

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 üblicher 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)

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 Fadenerspinnungswerkzeug (5) erforderlich ist. Eine weitere und üblicherweise in Fadenerspinnungswerkzeuge integrierte Zahnradpumpe erfasst die ankommende Polymerschmelze und erzeugt die für Fadenerspinnungsprozesse erforderliche Druck- und Durchsatzkonstanz. Die Polymerschmelze wird dann innerhalb einer Spindüse im Fadenerspinnungswerkzeug (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 schmelzomodifizierten Spinnfäden werden anschließend von den Walzen eines üblichen Galettenabzugs (7) außerhalb der Bestrahlungszone 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)

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 Ringdüsenschlitz 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 schmelzemodifizierte Kunststoffrohr wird anschließend in üblicher Weise kalibriert und abgekühlt (8). Das dann verfestigte Kunststoffrohr wird anschließend durch die Strahlungsabschirmung (3) aus dem Bestrahlungsraum heraus geführt und dort beispielsweise zu Ringbunden aufgewickelt.

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

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 Extruderschnecken 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 Granulat Körner 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)

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 Strahlenfenstern (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

Eine auf einem Innenmischer hergestellte strahlenvernetzbar, aber noch unvernetztes 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 Ruße (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. 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 Vernetzungschemikalien 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-Formgebungswerkzeugs 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 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

Eine auf einem Innenmischer hergestellte strahlenvernetzbare, aber noch unvernetzte Gummimischung wird auf einer konventionellen Einschnocken-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 Ruße (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 Zahradpumpe 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-Düsenschlitz 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 Profilloberfläche. 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

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

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 Vorrichtungsbestandteil 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 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.
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 Strahlenfenster 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 Strahlungsfenster 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.

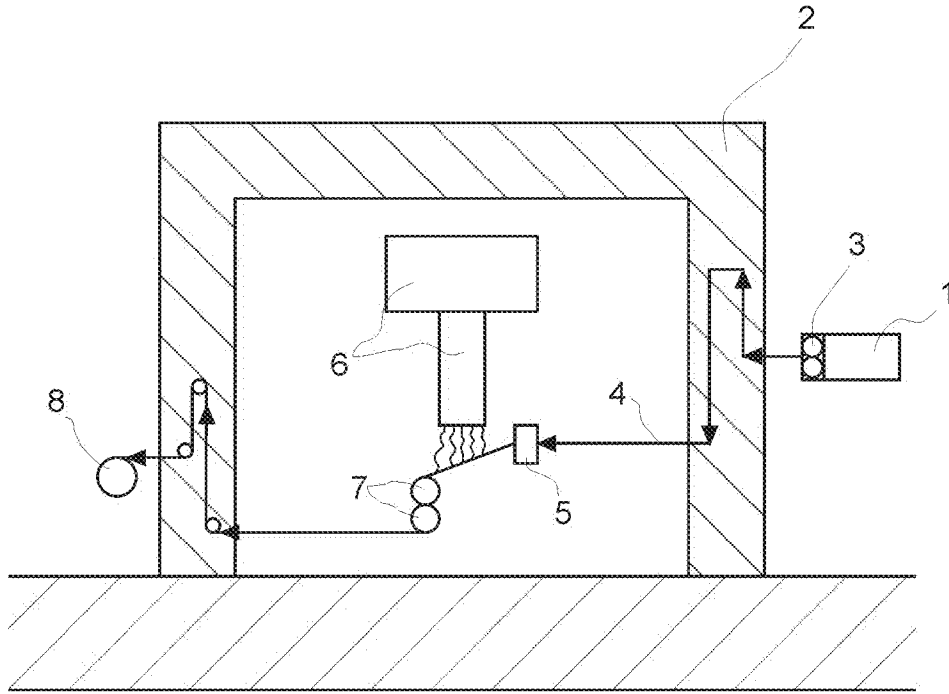


Fig. 1

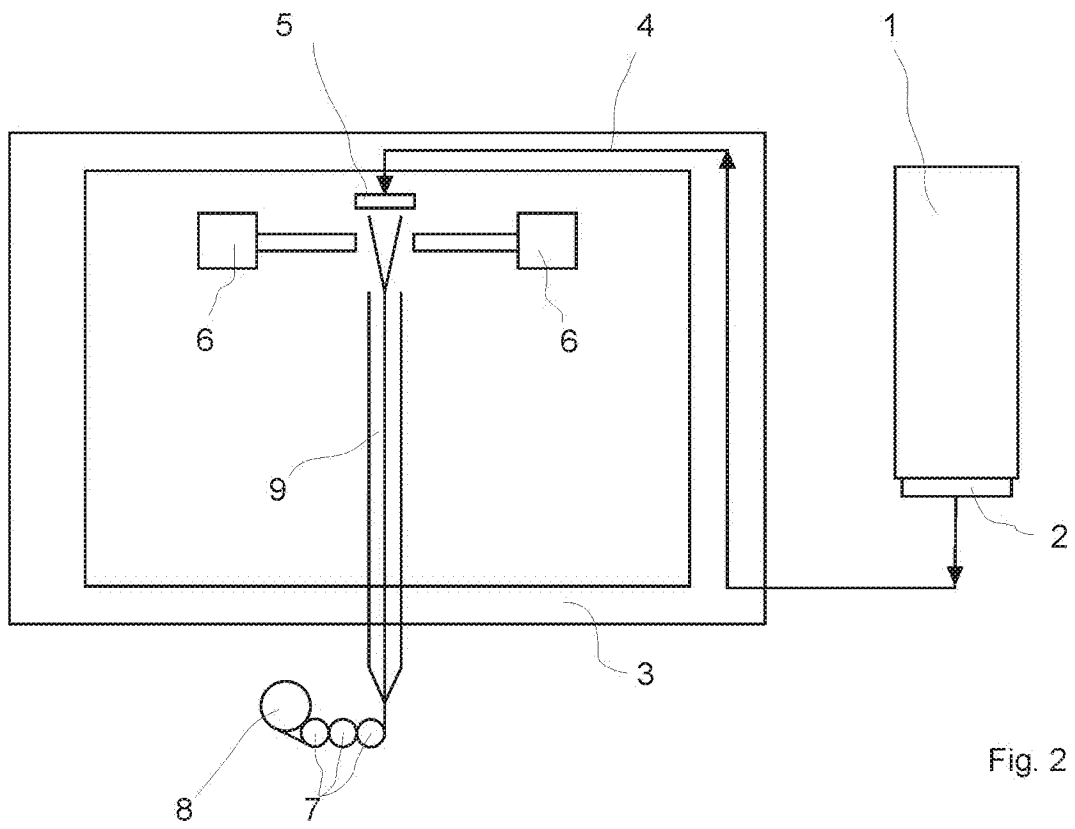


Fig. 2

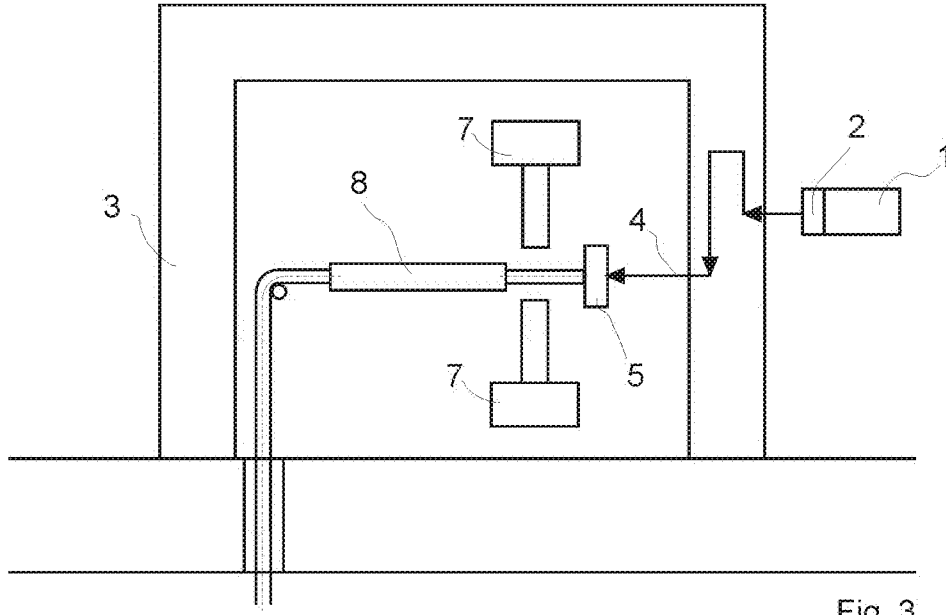


Fig. 3

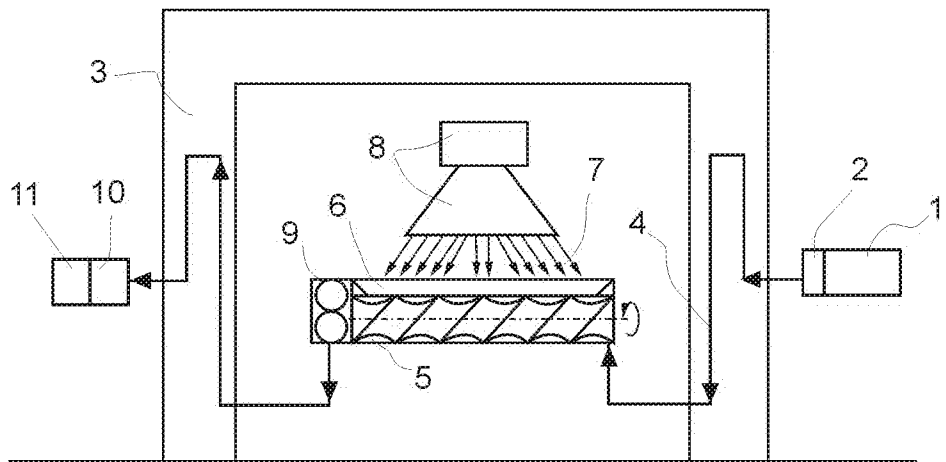


Fig. 4

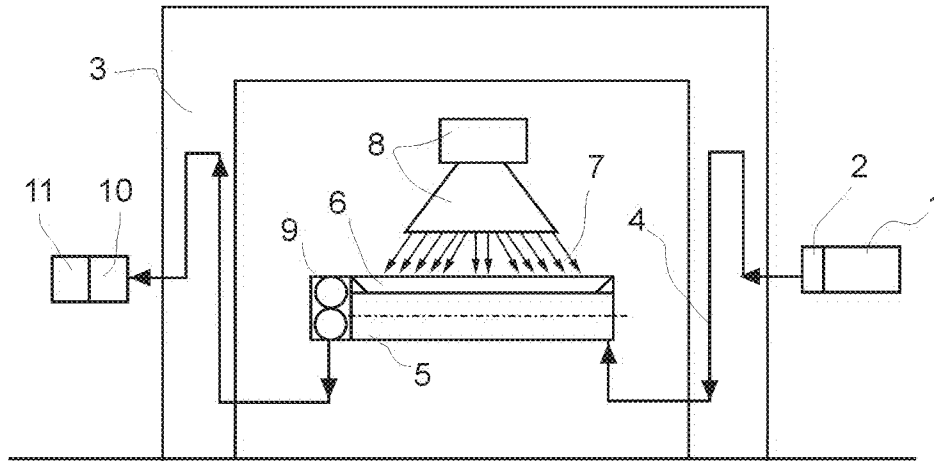


Fig. 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/066026

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01J19/08 C08J3/00  
 ADD. B01J19/26

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)  
 B01J C08J

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 525 257 A (KURTZ STUART J [US] ET AL) 25 June 1985 (1985-06-25) abstract column 2, line 48 - line 60 column 5, line 13 - line 35 column 5, line 37 column 5, line 41 - line 48	1-18
X	GB 1 496 347 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 30 December 1977 (1977-12-30)	1
A	page 1, line 11 - line 17 page 1, line 60 - line 75 page 2, line 26 - line 35 page 2, line 44 - line 85; figure 1  ----- -/--	2-18

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

10 November 2006

Date of mailing of the international search report

01/12/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, Philippe

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/066026

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 348 911 A (SCHWARZA CHEMIEFASER) 27 March 1974 (1974-03-27)	1
A	page 3, line 35 - line 58; figure 2a page 3, line 60 - line 85; figure 3 claim 1	2-18
A	----- DE 101 51 823 A1 (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN [DE]) 8 May 2003 (2003-05-08) cited in the application the whole document	1-18
A	----- EP 0 519 386 A1 (HIMONT INC [US] MONTELL NORTH AMERICA INC [US]) 23 December 1992 (1992-12-23) abstract page 6, line 50 - page 7, line 35; figure 1	1-18
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4525257	A	25-06-1985	NONE
GB 1496347	A	30-12-1977	AT 345551 B 25-09-1978 AT 963674 A 15-01-1978 BE 823325 A1 13-06-1975 CH 617216 A5 14-05-1980 DD 112588 A3 20-04-1975 DE 2456870 A1 10-06-1976 FR 2295981 A1 23-07-1976 JP 51071388 A 21-06-1976 LU 71552 A1 17-06-1975 NL 7416009 A 11-06-1976 US 4072591 A 07-02-1978
GB 1348911	A	27-03-1974	NONE
DE 10151823	A1	08-05-2003	NONE
EP 0519386	A1	23-12-1992	AT 197059 T 15-11-2000 DE 69231509 D1 23-11-2000 DE 69231509 T2 03-05-2001 DK 519386 T3 27-12-2000 ES 2153351 T3 01-03-2001

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/066026

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B01J19/08 C08J3/00 ADD. B01J19/26		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B01J C08J		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 525 257 A (KURTZ STUART J [US] ET AL) 25. Juni 1985 (1985-06-25) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 60 Spalte 5, Zeile 13 - Zeile 35 Spalte 5, Zeile 37 Spalte 5, Zeile 41 - Zeile 48 -----	1-18
X	GB 1 496 347 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 30. Dezember 1977 (1977-12-30)	1
A	Seite 1, Zeile 11 - Zeile 17 Seite 1, Zeile 60 - Zeile 75 Seite 2, Zeile 26 - Zeile 35 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 85; Abbildung 1 ----- -/--	2-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. November 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01/12/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Thomasson, Philippe

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/066026

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 348 911 A (SCHWARZA CHEMIEFASER) 27. März 1974 (1974-03-27)	1
A	Seite 3, Zeile 35 - Zeile 58; Abbildung 2a Seite 3, Zeile 60 - Zeile 85; Abbildung 3 Anspruch 1	2-18
A	----- DE 101 51 823 A1 (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN [DE]) 8. Mai 2003 (2003-05-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	----- EP 0 519 386 A1 (HIMONT INC [US] MONTELL NORTH AMERICA INC [US]) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Zusammenfassung Seite 6, Zeile 50 - Seite 7, Zeile 35; Abbildung 1	1-18
	-----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4525257	A	25-06-1985	KEINE	
GB 1496347	A	30-12-1977	AT 345551 B	25-09-1978
			AT 963674 A	15-01-1978
			BE 823325 A1	13-06-1975
			CH 617216 A5	14-05-1980
			DD 112588 A3	20-04-1975
			DE 2456870 A1	10-06-1976
			FR 2295981 A1	23-07-1976
			JP 51071388 A	21-06-1976
			LU 71552 A1	17-06-1975
			NL 7416009 A	11-06-1976
			US 4072591 A	07-02-1978
GB 1348911	A	27-03-1974	KEINE	
DE 10151823	A1	08-05-2003	KEINE	
EP 0519386	A1	23-12-1992	AT 197059 T	15-11-2000
			DE 69231509 D1	23-11-2000
			DE 69231509 T2	03-05-2001
			DK 519386 T3	27-12-2000
			ES 2153351 T3	01-03-2001