

(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
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/131190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004593

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2006 (16.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 026 356.9 7. Juni 2005 (07.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DITTRICH, Frank [DE/AU]; 2/37 Muir Street, Mount Waverley, VIC 3149 (AU). RUDOLPH, Daniel [AU/JP]; Forest Nanpeidai Unit 306, 6-4, Nanpeidai, Shibuya-Ku, Tokyo 150-0036 (JP). ERNST, Leon [AU/AU]; Po Box 379, Drummoyne, NSW 2047 (AU).

(74) Anwalt: HENKEL KGAA; VTP Patent, 40191 Düsseldorf (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, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, 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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

(54) Title: EXPANDABLE SHAPED PARTS WITHOUT CHEMICAL CROSS-LINKING AGENTS

(54) Bezeichnung: SCHÄUMBARE FORMTEILE OHNE CHEMISCHE VERNETZUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thermally expandable shaped bodies based on thermoplastic homo- and/or copolymers and expanding agents, in which the shape-maintaining cross-linking of the binding agent base ensues without chemical cross-linking agents by means beta or gamma radiation. In a subsequent step, the pre-shaped shaped bodies are expanded by heating to temperatures ranging from 90 °C to 250 °C without collapsing occurring during the expansion of the shaped body.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von thermisch expandierbaren Formkörpern auf der Basis von thermoplastischen Homo- und/oder Copolymeren und Treibmitteln beschrieben, bei denen die formerhaltende Vernetzung der Bindemittelbasis ohne „chemische“ Vernetzungsmittel durch Beta- oder Gammastrahlung erfolgt. In einem nachfolgenden Schritt werden nach diesem Verfahren die vorgeformten Formkörper durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 90°C und 250°C expandiert, ohne dass es zur Kollabierung während des Aufschäumens des Formkörpers kommt.

WO 2006/131190 A1

„Schäumbare Formteile ohne chemische Vernetzungsmittel“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermisch expandierbaren Formkörpern auf der Basis von thermoplastischen Homo- und/oder Copolymeren und Treibmitteln ohne „chemische“ Vernetzungsmittel sowie deren Verwendung.

Moderne Fahrzeugkonzepte und Fahrzeugkonstruktionen weisen eine Vielzahl von Hohlräumen auf, die abgedichtet werden müssen um den Eintritt von Feuchtigkeit und Verschmutzungen zu verhindern, da diese zur Korrosion an den entsprechenden Karosserieteilen von innen herausführen kann. Dies betrifft insbesondere auf moderne selbst tragende Karosseriekonstruktionen zu, bei denen eine schwere Rahmenkonstruktion durch so genannte „space frames“ ersetzt werden. Bei letzterer wird ein leichtgewichtiges, strukturfestes Rahmengerüst aus vorgefertigten Hohlprofilen verwendet. Derartige Konstruktionen weisen systembedingt eine Reihe von Hohlräumen auf, die gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und Verschmutzungen abgedichtet werden müssen. Da diese Hohlräume außerdem Luftschall in Form von unangenehmen Fahrzeuglauf- und Windgeräuschen weiterleiten, dienen derartige Abdichtmaßnahmen auch zur Minderung der Geräusche und damit zur Erhöhung des Fahrkomforts im Fahrzeug. Bei herkömmlicher Bauweise werden diese Hohlräume enthaltenden Rahmen- und Karosserieteile aus halbschaligen Bauteilen vorgefertigt, die zu einem späteren Zeitpunkt durch Schweißen und/oder Kleben zu dem geschlossenen Hohlprofil gefügt werden. Bei derartiger Bauweise ist der Hohlraum im frühen Aufbauzustand einer Fahrzeugkarosserie also leicht zugänglich, so dass abdichtende und akustisch dämpfende Schottteile in diesen frühen Phase des Rohbaus durch mechanisches Einhängen, durch Einstecken in entsprechende Haltevorrichtungen, Bohrungen oder durch Anschweißen fixiert werden können.

Bei der Verwendung von vorgefertigten Hohlprofilen für die Space frame-Technologie werden als abdichtende und akustisch dämpfende Formteile

2

(„Schottteile“) gemäß Vorschlag der WO 2004/024540 Formkörper eingesetzt, deren Außenrandbereich ein thermisch expandierbares Material umfasst, das einen hohen Reibungskoeffizienten gegenüber Metal und Kunststoff aufweist. Dieser Formkörper hat in seinem Innenbereich eine Öffnung und/oder Aussparung zur Aufnahme einer Montagehilfe, mit deren Hilfe das Formteil durch ein Querschnittsende des Hohlprofils in das Hohlprofil eingesetzt wird und unter Krafteinwirkung an die vorbestimmte Stelle geschoben oder gezogen wird.

Alle derzeit verwendeten expandierbaren Formteile zur abdichtenden und akustisch dämpfenden Wirkung der vorgenannten Art enthalten üblicherweise polymere Bindemittel auf der Basis von Ethylenvinylacetat-Copolymeren, Copolymeren des Ethylens mit (Meth)acrylsäureestern, die gegebenenfalls noch anteilig (Meth)acrylsäure einpolymerisiert enthalten, statistische oder Blockcopolymeren des Styrols mit Butadien oder Isopren oder deren Hydrierungsprodukte. Zusätzlich enthalten die Bindemittel noch vernetzend wirkende Substanzen oder Gruppierungen („Vernetzer“). Derartige Vernetzer können zugesetzte niedermolekulare Verbindungen sein, die ungesättigte Doppelbindungen halten wie z.B. (Meth)acrylatmonomere oder Oligomere oder andere chemisch reaktive Gruppen wie Säureanhydride, Hydroxylverbindungen, Amine, Epoxide oder dergleichen, es können jedoch auch in die Basisbindemittel einpolymerisierte funktionelle Gruppen sein, wie Carboxylgruppen, Epoxygruppen oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. Die Vernetzung über die Doppelbindungen des Rückgrats der Bindemittelsysteme oder der zugesetzten Vernetzer erfolgt dabei durch Zusatz von radikalischen Vernetzern. Die übrigen Vernetzungsmechanismen beinhalten Reaktionen zwischen funktionellen Gruppen wie z.B. Carboxylgruppen und Epoxygruppen oder Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen bzw. Carbonsäureanhydridgruppen.

So beschreibt EP 0383498 A2 schäumbare geformte Teile enthaltend ein Basispolymer auf der Basis von Ethylen und olefinisch ungesättigten Methylacrylaten mit einem Schmelzindex von 0,1 bis 6, das 10 bis 40 Gew.-% Methylacrylat sowie ein Vernetzungsagens und ein Treibmittel enthält, so dass das geformte Teil bei Temperaturen zwischen 110 und 190°C gleichzeitig schäumbar

und vernetzbar (aushärtbar) ist und einen geschlossenzelligen Schaum ergibt. Als Vernetzungsmittel werden Peroxidverbindungen vorgeschlagen.

WO 92/02574 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von geformten schäumbaren Teilen aus einer Polymerzusammensetzung enthaltend ein Polymer vorzugsweise auf Basis von Ethylenmethacrylat-Copolymeren, einem Härtingsagens und einem Treibmittel bzw. Schäumungsmittel. Der Herstellprozess beinhaltet eine Trockenmischung des Treibmittels mit einem Wachspulver um eine Trockenmischung („dry blend“) von diesen Bestandteilen zu erzeugen, gefolgt von einer Mischung dieses dry blends und allen übrigen Anteilen der Gesamtzusammensetzung in der Schmelze bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt und nicht mehr als 5 bis 10°C oberhalb des Schmelzpunktes des Polymers. Anschließend wird die Schmelzmischung unter geringer Scherung durch Extrusion oder Pressformung zum Formkörper geformt. Als Vernetzungsmittel werden wiederum Peroxidverbindungen offenbart, so dass die schäumbaren Formkörper in einem nachfolgenden Schritt unter Erwärmung gleichzeitig aufschäumen und vernetzt werden.

US 2004/0101651 A1 beschreibt eine schäumbare Copolymer-Zusammensetzung zum Befestigen einer lichtemittierenden Glaslampe in einer Metallfassung. Das schäumbare oder expandierbare Copolymer basiert auf Ethylvinylacetat-Copolymeren, Ethylmethacrylat-Copolymeren oder deren Kombination. Weiterhin lehrt diese Schrift, dass diese Zusammensetzungen neben Treibmitteln zum Aufschäumen ein chemisches Vernetzungsmittel enthalten soll, es werden als bevorzugte chemische Vernetzungsmittel Peroxide genannt. Die schäumbaren und vernetzungsfähigen Zusammensetzungen werden zunächst in Granulatform hergestellt, daraus werden anschließend die schäumbaren Formkörper durch Spritzguss hergestellt. Gemäß der Lehre dieser Schrift soll das Aufschäumen und ~~Aushärten durch thermische~~ Aktivierung auf Temperaturen zwischen 120°C und 200°C erfolgen. Diese Schrift offenbart weiterhin, dass es vorteilhaft sein kann, zusätzlich zu dem thermisch aktivierbaren Vernetzungsmittel ein Vernetzungsmittel zu zusetzen, das durch Strahlungshärtung eine Vernetzung des polymeren

Bindemittels bewirkt, beispielhaft erwähnt werden hierfür Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triallyltrimellitat sowie weitere Allylverbindungen.

US 6,124,370 beschreibt geschäumte Gegenstände, die in einem zweistufigen Prozess nach einem doppelten Härtungsmechanismus ausgehärtet werden sollen, und dadurch verbesserte Zugfestigkeiten, elastische Rückstellung und verbesserte Kriech- und Ermüdungsbeständigkeit aufweisen. Diese Schrift schlägt vor, das Bindemittelsystem auf Basis eines olefinischen Polymeren und Treibmitteln in einer ersten Stufe durch Hitze oder Strahlungshärtung auszuhärten, woran sich eine feuchtigkeitsaktivierte zweite Aushärtungsstufe anschließen soll. Als hitzeaktivierbare Härtungsstufe sollen die Zusammensetzungen Peroxide, Schwefel oder ähnliche Vernetzungsmittel enthalten. Der Schrift ist ferner zu entnehmen, dass auch für die Strahlenvernetzung Initiatoren eingesetzt werden sollen, die freie Radikale erzeugen. Zur Aktivierung der feuchtigkeitshärtenden Nachvernetzung wird der Einbau von silanfunktionellen Gruppen oder Sulfonylgruppen und ähnlichen feuchtigkeitsreaktiven Gruppen vorgeschlagen. Als Anwendung für derartige geschäumte Formkörper schlägt dieses Dokument die Herstellung von geschäumten Einlegesohlen in Sportschuhen vor. Als weitere Anwendung werden geschäumte Fußbodenbeläge vorgeschlagen, bei beiden Anwendungsfeldern sind eine dynamische Ermüdungsresistenz und eine statische Kriechresistenz kritische Eigenschaften für den dauerhaften Einsatz derartiger geschäumter Formkörper.

WO 03/051601 A2 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung eines schäumbaren Kunststoffes, bei dem der Kunststoff von einem Ausgangszustand höherer Dichte mittels eines Treibmittels in einem Schäumvorgang in einen aufgeschäumten Zustand geringer Dichte überführt wird, wobei der Kunststoff vor dem Schäumvorgang durch mindestens ein erstes Vernetzungsmittel und während des Schäumvorganges durch mindestens ein zweites Vernetzungsmittel vernetzt wird. Dabei werden als Vernetzungsmittel physikalische und chemische Vernetzungsmittel vorgeschlagen, als physikalisches Vernetzungsmittel soll dabei insbesondere hochenergetische Strahlung verwendet werden, z.B. Elektronenstrahlung oder auch Gammastrahlung. Als chemische Vernetzungsmittel werden Peroxide, insbesondere organische Peroxide vorgeschlagen. Gemäß der Lehre dieser

5

Schrift entsteht bei der ersten Vernetzungsstufe ein teilvernetztes Formteil. Bevorzugt soll das gespritzte Formteil vor dem Schäumvorgang mit einer hochenergetischen Strahlung in Teilbereichen vorvernetzt werden und anschließend beispielsweise in den Hohlraum der Karosserie eines Automobils eingesetzt werden um in einem zweiten Schritt den Schäumvorgang und das zweite chemische Vernetzungsmittel zu aktivieren, um die Polymerketten des Kunststoffformteils weiter unter Aufschäumen zu vernetzen, wodurch die Hohlräume in der Karosserie abgedichtet werden.

Nachteilig bei den schäumbaren und vernetzten Formteilen des vorgenannten Standes der Technik ist, dass organische Peroxide gegebenenfalls in Verbindung mit ungesättigten Vernetzern zugesetzt werden müssen. Derartige organische Peroxide sind bekanntlich sehr temperaturempfindlich, so dass die Auswahl des Peroxids entscheidend für die Vernetzung und für die erzielbaren Expansionsgrad des Formkörpers ist. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn bei niedrigen Temperaturen vernetzende Peroxide eingesetzt werden. Diese haben allerdings eine sehr niedrige Halbwertszeit, weil diese bereits bei niedrigen Temperaturen den Kunststoff vernetzen, bevor dieser mit einem Treibmittel aufgeschäumt wird. Hieraus resultiert eine unbefriedigende Lagerstabilität der ungeschäumte Formkörper. Ein weitere Nachteil derartiger Formkörper des Standes der Technik ist, dass Schäumvorgang und Vernetzungsvorgang in einer Stufe statt finden, so dass beim Beginn der Erwärmung der Formkörper noch nicht ausreichend vernetzt ist und durch Fließvorgänge während des Aufschmelzens seine ursprünglich gegebene Form verliert, dadurch verläuft der Schäumvorgang nicht isotrop. Die dem Formkörper vor dem Schäumvorgang gegebene Struktur oder Form geht demzufolge in der Regel verloren, da die Schmelze nicht hinreichend formstabil ist.

Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, derartige Nachteile der expandierbaren Formkörper des vorgenannten Standes der Technik zu überwinden. Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von thermisch expandierbaren Formkörpern auf der Basis von

thermoplastischen Homo- und Copolymeren und Treibmitteln, bei dem die expandierbaren Formkörper in nicht expandierter Form mit Hilfe von Beta- oder Gammastrahlung vernetzt werden, ohne dass die Vernetzung durch Zusatz von Vernetzungsmitteln erfolgt. In einem nachfolgenden Schritt werden diese Formkörper unter Erwärmen aufgeschäumt, ohne dass eine weitere Vernetzung erfolgt.

Die Vernetzung der Formkörper ohne den Zusatz von Vernetzungsmitteln erfolgt dabei durch Einwirken von Betastrahlung oder Gammastrahlung, vorzugsweise mit einer Energiedosis von 50 bis 100 kGy, besonders bevorzugt mit einer Energiedosis von 70 bis 80 kGy. Diese Strahlendosis kann dabei entweder mit einem Durchlauf durch die Strahlenquelle erfolgen, es kann jedoch auch notwendig sein, dass die Formkörper mehrfach die Bestrahlungsquelle durchlaufen müssen, dies ist abhängig von der Strahlungsleistung der Strahlenquelle.

Nach der Bestrahlung der Formkörper mit Betastrahlung oder Gammastrahlung ist dieser vollständig vernetzt und wird bei dem nachfolgenden Verfahrensschritt des Erwärmens auf Temperaturen zwischen 90°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C lediglich unter Aufschäumen expandiert. Dieser Expansions-schritt findet bei der bevorzugten Verwendung der expandierbaren Formkörper zum Abdichten von Hohlräumen oder Hohlprofilen in Fahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen in der Fertigungslinie des Fahrzeugs statt. Hier wird die Prozesswärme des so genannten KTL Ofens ausgenutzt, um den Aufschäumungsvorgang des expandierbaren Formkörpers auszulösen. Die nach erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper sind zu diesem Zeitpunkt bereits voll vernetzt, daher erfolgt das Aufschäumen vollständig isotrop, d.h. der Formkörper hat keine Tendenz während des Expansionsvorganges zu kollabieren sondern schäumt in alle vorgegebenen Richtungen gleichmäßig auf. Die Formbeständigkeit des Formkörpers während des thermischen Aufschäumens wird dabei maßgeblich durch die Auswahl der eingesetzten Thermoplasten, insbesondere in Bezug auf ihren Schmelzindex, bestimmt. Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der thermisch expandierbaren Formkörper können eine Vielzahl von thermoplastischen Bindemitteln verwendet werden, wesentlich ist hierbei, dass diese thermoplastischen Polymeren allein durch die Einwirkung von Beta- oder

Gammastrahlung ohne den Zusatz von „chemischen“ Vernetzern wie Peroxiden, oder niedermolekularen Monomeren oder Oligomeren mit reaktiven Gruppen vernetzbar sind.

Konkrete Beispiele für geeignete thermoplastische Polymere zum Einsatz als Bindemittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind:

Polyethylen, Polypropylen, Copolymere des Ethylens und Propylens, Ethylenvinylacetat, Copolymere des Ethylens mit (Meth)acrylsäure und/oder deren C₁ bis C₁₂-Alkylestern, statistische oder Block-Copolymere des Styrols mit Butadien und/oder Isopren sowie deren Hydrierungsprodukte, Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymere (EPDM), Polyether-ester-Blockcopolymere, Polyether-amid-Blockcopolymere, thermoplastische Polyurethane oder deren Mischungen.

Als Polyethylen können dabei sowohl Polyethylen hoher Dichte (HDPD) als auch niederer Dichte (LDPE) eingesetzt werden. Die Hydrierungsprodukte der Blockcopolymere des Styrols mit Butadien oder Isopren sind auch bekannt als SEPS (Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymer) bzw. SEBS (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Copolymer). Neben den vorgenannten bevorzugt eingesetzten Triblockcopolymeren können auch die entsprechenden Diblockcopolymere mit Styrol-Ethylen-Propylen-Blöcken bzw. Styrol-Ethylen-Butylenblöcken verwendet werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Copolymere des Ethylens mit (Meth)acrylsäure und/oder deren C₁ bis C₁₂-Alkylestern z.B. Ethylen- Methylacrylat- Copolymere mit einem Methylacrylat- Anteil von 10 bis 40 Gew% (bezogen auf das Copolymer) oder Ethylenvinylacetat- Copolymere mit einem Vinylacetat-Anteil von 5 bis 40 Gew-% (bezogen auf das Copolymer).

Zum Erzielen der Aufschäumung während des Expansions- bzw. Schäum-Vorganges können prinzipiell alle gängigen Treibmittel verwendet werden, vorzugsweise werden jedoch organische Treibmittel aus der Klasse der Azoverbindungen, N-Nitrosoverbindungen, Sulfonylhydrazide oder Sulfonylsemicarbazide eingesetzt. Für die erfindungsgemäß zu verwendenden Azoverbindungen seien beispielhaft das Azobisisobutyronitril und insbesondere das Azodicarbonamid

genannt, aus der Klasse der Nitrosoverbindungen sei beispielhaft das Di-Nitroso-pentamethylentetramin genannt, aus der Klasse der Sulfohydrazide das 4,4'-Oxybis(benzolsulfonsäurehydrazid), das Diphenylsulfon-3,3'-disulfohydrazid oder das Benzol-1,3-disulfohydrazid und aus der Klasse der Semicarbazide das p-Toluolsulfonylsemicarbazid genannt. Es können auch Treibmittel auf rein anorganischer Basis verwendet werden, wie z.B. Azide, Carbonate bzw. Hydrogencarbonate in Kombination mit festen Säuren sowie insbesondere die aus der WO 95/07809 oder US-A- 5612386 bekannten Alkalimetall-Silikat-basierenden expandierbaren Treibmittel. An die Stelle der vorgenannten Treibmittel können auch die so genannten expandierbare Mikrohohlkugeln ("expandable microspheres"), d.h. nicht expandierte thermoplastische Polymerpulver treten, die mit niedrigsiedenden organischen Flüssigkeiten getränkt bzw. gefüllt sind. Als Matrixmaterial bzw. Schale enthalten diese expandierbaren Mikrohohlkugeln ein Copolymer aus Acrylnitril mit Vinylidenchlorid und/oder Methylmethacrylat und/oder Methacrylnitril. Derartige "Microspheres" sind beispielsweise in der EP-A-559254, der EP-A-586541 oder der EP-A-594598 beschrieben. Obwohl nicht bevorzugt, können auch bereits expandierte Mikrohohlkugeln verwendet bzw. mit verwendet werden. Gegebenenfalls können diese expandierbaren / expandierten Mikrohohlkugeln in beliebigem Mengenverhältnis mit den oben genannten "chemischen" Treibmitteln kombiniert werden. Die chemischen Treibmittel werden in schäumbaren / expandierbaren Formkörpern in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7 Gew. %, die Mikrohohlkugeln zwischen 0,1 und 4 Gew. %, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2 Gew. % verwendet.

Gegebenenfalls können für die organischen Treibmittel noch so genannte Aktivatoren wie z.B. Zinkoxid in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-% eingesetzt werden.

Zusätzlich können die Bindemittel noch ggf.-Haftvermittler,-Weichmacher sowie weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, insbesondere Füllstoffe wie beispielsweise Kreiden, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesiumcarbonate, Silikate, Schwerpart, Graphit sowie ggf. Ruß.

Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozonabbau der erfindungsgemäßen Formkörper können konventionelle Stabilisatoren, wie z.B. sterisch gehinderte Phenole oder Aminderivate eingesetzt werden. Typische Mengenbereiche für derartige Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew.-%.

Die expandierbaren Formkörper herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise durch Extrusion oder Spritzguß als Formkörper für die Endanwendung konfektioniert und anschließend durch Strahlung mit Beta- oder Gammastrahlung mit einer Energiedosis von 50 bis 100 kGy, vorzugsweise 70 bis 80 kGy bestrahlt und damit vollständig vernetzt. Dabei kann vorzugsweise auch auf die sonst notwendigen Trägermaterialien, wie sie in der WO 2004/024540, der WO99/32328 oder der EP1031496 A1 offenbart werden, verzichtet werden, da die erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Formkörper während der thermischen Expansion eine ausgezeichnete Formstabilität aufweisen. Diese vernetzten Formkörper werden dann anschließend, vorzugsweise im Rohbau der Fahrzeugfertigung, in den entsprechenden – in diesem Fertigungsstadium noch offen zugänglichen – Hohlräumen fixiert und anschließend während des weiteren Fertigungsablaufs der Fahrzeugfertigung im KTL-Ofen (KTL = kathodischer Tauchlack) durch die dort herrschende Prozesswärme aufgeschäumt. In den KTL-Öfen der Fahrzeugfertigung herrschen Temperaturen zwischen 110°C und 180°C, es werden jedoch Spitzenwerte bis 250°C erreicht. Die durchschnittliche Verweildauer der Fahrzeuge in diesem Ofen liegt zwischen 10 min. und 30 min, typischerweise zwischen 15 min. und 20. min.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Erfindungsgegenstandes darstellen soll, sie sollen nur in modellhafter Weise konkrete Ausführungsbeispiele illustrieren. Wenn nicht anders angegeben, sind bei Zusammensetzungen alle Mengenangaben Gewichtsteile.

Beispiele

Beispiel 1

In einem evakuierbaren Laborkneter wurden in der Schmelze eine Mischung aus 10 Teilen Ethylvinylacetat-Copolymer (Vinylacetatanteil 28 Gew.-%, Schmelzindex nach ASTM D12386 g/min), 34 Teilen Ethylvinylacetat-Copolymer (Vinylacetatanteil 5 Gew.-%, Schmelzindex 0,5 g/min) und 46 Teilen Ethylvinylacetat (Vinylacetatanteil 33 Gew.-%, Schmelzindex 400 g/min), 2 Teile Zinkoxid, 6 Teile Azodicarbonamid, ein Teil 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), und ein Teil N,N-Nitroso-Pentamethylentetramin bis zur Homogenität gemischt. Anschließend wurde durch Extrusion ein plattenförmiger Formkörper mit den Abmessungen 30x50x3mm geformt.

Dieser Formkörper wurde dann einer Gammastrahlendosis von 75 kGy ausgesetzt. Anschließend wurde dieser Formkörper 30 min. auf 180°C erhitzt, wobei eine Expansionsrate von 1200% gemessen wurde, ohne dass es zur Kollabierung und zum Formverlust des Formkörpers während der Expansion kam.

Für die Ermittlung der Lagerstabilität wurden einige Formkörper 12 Wochen bei -20 °C, Raumtemperatur (RT) und +40 °C gelagert und nach Ablauf dieser Lagerzeit thermisch expandiert.

-40°C gelagerte Prüfkörper	1200% Expansion
RT gelagerte Prüfkörper	1200% Expansion
+40° C gelagerte Prüfkörper	1200% Expansion

Beispiel 2 (Vergleich)

In einem evakuierbaren Laborkneter wurden in der Schmelze eine Mischung aus 10 Teilen Ethylvinylacetat-Copolymer (Vinylacetatanteil 28 Gew.-%, Schmelzindex nach ASTM D12386 g/min), 34 Teilen Ethylvinylacetat-Copolymer (Vinylacetatanteil 5 Gew.-%, Schmelzindex 0,5 g/min) und 46 Teilen Ethylvinylacetat (Vinylacetatanteil 33 Gew.-%, Schmelzindex 400 g/min), 2 Teile Zinkoxid, 6 Teile Azodicarbonamid, ein Teil 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), und ein Teil N,N-Nitroso-Pentamethylentetramin und zusätzlich 2 Teile Dicumylperoxid bis zur Homogenität gemischt. Anschließend wurde durch Extrusion ein plattenförmiger Formkörper mit den Abmessungen 30x50x3mm geformt.

Anschließend wurde dieser Formkörper 30 min. auf 180°C erhitzt, wobei eine Expansionsrate von 600% gemessen wurde. Der geringere Expansionsgrad ist

vermutlich damit zu erklären, dass ein Teil des Peroxids bei der Herstellung bzw. Formgebung (Extrusion) des Formkörpers (Temperaturbereich 120 – 160 °C) bereits zerfallen ist und es somit zu einer Teil zum Formverlust des Formkörpers während der Expansion kam.

Für die Ermittlung der Lagerstabilität wurden wie im Beispiel 1 einige Formkörper 12 Wochen bei -20 °C, Raumtemperatur (RT) und +40 °C gelagert und nach Ablauf dieser Lagerzeit thermisch expandiert.

Anfangsexpansionsgrad am Tag der Fertigung	- 600%
-40°C gelagerte Prüfkörper	300% Expansion
RT gelagerte Prüfkörper	100% Expansion
+40° C gelagerte Prüfkörper	0% Expansion

Die Lagerungsversuche bei den Formkörpern des Vergleichsversuches gemäß Stand der Technik zeigten während der Lagerzeit einen erheblichen, unerwünschten Abfall des Expansionsgrades im Vergleich zu den erfindungsgemäß hergestellten Formkörpern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von thermisch expandierbaren Formkörpern auf der Basis von thermoplastischen Homo- und Copolymeren und Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper in nicht expandierter Form mit Beta- oder Gammastrahlung vernetzt werden und in einem nachfolgenden Schritt unter Erwärmen aufgeschäumt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der Formkörper mit einer Energiedosis von 50 bis 100 kGy, vorzugsweise 70 bis 80 kGy erfolgt.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung ohne Zusatz von Vernetzungsmitteln erfolgt.
4. – Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufschäumen des Formkörpers bei Temperaturen zwischen 90°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C erfolgt.
5. Verfahren nach mindestens einem oder vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Homo- oder Copolymer ausgewählt wird aus Polyethylen, Polypropylen, Copolymeren des Ethylens und Propylens, Ethylvinylacetat, Copolymeren des Ethylens mit (Meth)acrylsäure und/oder deren C₁ bis C₁₂-Alkylestern, statistischen oder Block-Copolymeren des Styrols mit Butadien und/oder Isopren sowie deren Hydrierungsprodukten, Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM), Polyether-ester-Blockcopolymeren, Polyether-amid-Blockcopolymeren, thermoplastischen Polyurethanen oder deren Mischungen.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel ausgewählt wird aus

Azoverbindungen, Sulfonsäurehydraziden, Semicarbaziden, Nitrosoverbindungen, expandierbaren Mikrohohlkugeln auf der Basis von Polyvinylidenchloridcopolymeren oder Acrylnitril/(Meth)acrylat-Copolymeren oder Mischungen der vorgenannten Treibmittel.

7. Thermisch expandierbarer Formkörper, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 oder 5 bis 6.
8. Verwendung der expandierbaren Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 und/oder 5 bis 6 zum Abdichten von Hohlräumen oder Hohlprofilen in Fahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/00

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)
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	DE 198 25 939 A1 (HT TROPLAST AG) 16 December 1999 (1999-12-16) claims 1-4	1
P,X	WO 2005/105907 A (ZOTEFOAMS PLC; JACOBS, PAUL; LOCK, ROGER; WITTEN, NEIL; WERTH, MICHAEL) 10 November 2005 (2005-11-10) claims 1-6	1
X	GB 2 070 021 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 3 September 1981 (1981-09-03) claim 19	1
X	EP 0 413 597 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 20 February 1991 (1991-02-20) claims 1,13-15	1
	----- -/--	

 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

11 October 2006

Date of mailing of the international search report

17/10/2006

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

Von Kuzenko, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004593

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 449 869 A (TORAY INDUSTRIES, INC) 25 August 2004 (2004-08-25) claim 13 -----	1
X	GB 1 219 469 A (TORAY INDUSTRIES INC) 13 January 1971 (1971-01-13) claims 1,2,9,10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/004593

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19825939	A1	16-12-1999	AT 229053 T	15-12-2002
			AU 5277999 A	30-12-1999
			WO 9964502 A1	16-12-1999
			EP 1088023 A1	04-04-2001
			US 6340717 B1	22-01-2002
WO 2005105907	A	10-11-2005	NONE	
GB 2070021	A	03-09-1981	DE 3100370 A1	19-11-1981
			US 4446254 A	01-05-1984
EP 0413597	A	20-02-1991	DE 69014014 D1	15-12-1994
			DE 69014014 T2	01-06-1995
			JP 2594646 B2	26-03-1997
			JP 3075157 A	29-03-1991
			US 5036897 A	06-08-1991
EP 1449869	A	25-08-2004	AU 2002349540 A1	10-06-2003
			CN 1596279 A	16-03-2005
			WO 03046060 A1	05-06-2003
			US 2005032923 A1	10-02-2005
GB 1219469	A	13-01-1971	DE 1769492 A1	03-12-1970
			FR 1582887 A	10-10-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004593

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J9/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 25 939 A1 (HT TROPLAST AG) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Ansprüche 1-4	1
P, X	WO 2005/105907 A (ZOTEFOAMS PLC; JACOBS, PAUL; LOCK, ROGER; WITTEN, NEIL; WERTH, MICHAEL) 10. November 2005 (2005-11-10) Ansprüche 1-6	1
X	GB 2 070 021 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 3. September 1981 (1981-09-03) Anspruch 19	1
X	EP 0 413 597 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 20. Februar 1991 (1991-02-20) Ansprüche 1,13-15	1
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Oktober 2006	17/10/2006

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 Von Kuzenko, Michael
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/004593

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 449 869 A (TORAY INDUSTRIES, INC) 25. August 2004 (2004-08-25) Anspruch 13 -----	1
X	GB 1 219 469 A (TORAY INDUSTRIES INC) 13. Januar 1971 (1971-01-13) Ansprüche 1,2,9,10 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004593

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19825939	A1	16-12-1999	AT 229053 T 15-12-2002 AU 5277999 A 30-12-1999 WO 9964502 A1 16-12-1999 EP 1088023 A1 04-04-2001 US 6340717 B1 22-01-2002
WO 2005105907	A	10-11-2005	KEINE
GB 2070021	A	03-09-1981	DE 3100370 A1 19-11-1981 US 4446254 A 01-05-1984
EP 0413597	A	20-02-1991	DE 69014014 D1 15-12-1994 DE 69014014 T2 01-06-1995 JP 2594646 B2 26-03-1997 JP 3075157 A 29-03-1991 US 5036897 A 06-08-1991
EP 1449869	A	25-08-2004	AU 2002349540 A1 10-06-2003 CN 1596279 A 16-03-2005 WO 03046060 A1 05-06-2003 US 2005032923 A1 10-02-2005
GB 1219469	A	13-01-1971	DE 1769492 A1 03-12-1970 FR 1582887 A 10-10-1969