

(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
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/063264 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 9/04, 9/06, 3/34, C01B 33/44, C09K 21/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000071
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2004 (08.01.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
0300374.6 8. Januar 2003 (08.01.2003) GB
103 26 977.0 12. Juni 2003 (12.06.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333
München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): METZEMACHER,
Heinz-Dieter [DE/DE]; Gloederstrasse 20, 50737 Köln
(DE). SEELING, Rainer [DE/DE]; Brockendorfer Weg
22A, 50189 Elsdorf-Grouver (DE).
- (74) Anwalt: WESTENDORP, Michael; Splanemann Re-
itzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469
München (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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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, IT, LU, MC, NL, 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 Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MASTER BATCHES BASED ON PRE-EXFOLIATED NANOCCLAYS AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: MASTERBATCHE AUF DER BASIS PRE-EXFOLIIERTER NANOCCLAYS UND IN IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composition, especially a powdery master batch, containing a nanoclay consisting of a swellable, inorganic layered material that has been modified with a pre-exfoliating additive or additive mixture. Said additive or additive mixture is selected from the group consisting of saturated or unsaturated fatty acids and the salts thereof, fatty acid derivatives, polymer fatty acids, and siloxane derivatives, or from the group consisting of ethylene propylene copolymers (EPM), ethylene propylene terpolymers (EPDM), thermoplastic elastomers, bonding agents, cross-linking agents, or mixtures thereof. The powdery master batch or the composition can produce a homogeneous mixture with a polymer powder and be used in this way. A polymer master batch can also be produced by compounding the powdery master batch with a carrier polymer. The powdery master batch or the polymer master batch can be used as a filler or in filler systems in many different polymer compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, insbesondere einen pulverförmigen Masterbatch, der ein Nanoclay aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial aufweist, das mit einem pre-exfolierenden Additiv oder einer Additivmischung modifiziert worden ist. Das Additiv oder die Additivmischung ist ausgewählt aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und ihrer Salze, der Fettsäurederivate, der Polymerfettsäuren, der Siloxanderivate oder aus der Gruppe der Ethylen Propylen-Copolymere (EPM), der Ethylen-Propylen-Terpolymere (EPDM), der thermoplastischen Elastomere, der Haftvermittler, der Vernetzungsmittel, oder deren Mischungen. Der pulverförmige Masterbatch bzw. die Zusammensetzung kann mit einem Polymerpulver eine homogene Mischung ergeben und so eingesetzt werden. Es kann auch ein Polymer-Masterbatch durch Compounding des pulverförmigen Masterbatches mit einem Trägerpolymer hergestellt werden. Der Pulver-Masterbatch oder der Polymer-Masterbatch können als Füllstoff oder in Füllstoffsystemen in unterschiedlichsten Polymerzusammensetzungen eingesetzt werden.

WO 2004/063264 A1

5 Masterbathe auf der Basis pre-exfolierter Nanoclays und in ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, insbesondere Masterbathe auf der
10 Basis von organisch interkaliertem Nanoclay, erfindungsgemäße Verwendungen
dieser Zusammensetzungen/Masterbathe und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Möglichkeit einer Eigenschaftsverbesserung von Kunststoffen oder allgemein
polymeren Werkstoffen mittels Nanoclays als Füllstoffen ist schon länger be-
15 kannt. Als wesentliche Quelle dieser Nanoclays sind dabei wasserquellbare natür-
liche oder synthetische Schichtsilikate zu nennen. Bei der Quellung im Wasser
lösen sich Schichtplättchen im Nano-Bereich ab, wodurch regelrechte Netzwerke
entstehen. Polymere oder allgemein langkettige Ionen oder andere geladene Teil-
chen können in die Zwischenschichten eindringen, was als Interkalation bezeich-
20 net wird.

Um die so interkalierten Nanoclays technisch einsetzen zu können, müssen sie
unter Einsatz weiterer Quellmittel exfoliert werden. Bei dieser Exfolierung geht
die ursprüngliche Nahordnung in den Schichtsilikaten verloren. Vollständig exfo-
25 lierte Smectite, wie der Montmorillonit als Beispiel eines solchen Schichtsilikats,
können Teilchengrößen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis von bis zu 1000
ausbilden, erhalten durch Schichten mit ca. 1 nm Durchmesser, ca. 100 nm Weite
und 500 - 1000 nm Länge.

30 Für die Zwecke dieser Anmeldung werden unter dem Begriff Nanoclay immer
organisch interkalierte Schichtsilikate verstanden. Dies entspricht dem allgemei-
nen Verständnis auf diesem Gebiet. Solche Nanoclays sind kommerziell erhält-

lich. Unter der Bezeichnung „Nanofil“ vertreibt die Südchemie AG einen Nanoclay auf Montmorillonitbasis. Als Beispiele sind „Nanofil 15“ und „Nanofil 5“ zu nennen, die mit Distearoyldimethyl-ammoniumchlorid organisch interkaliert sind. Ein als „EA 108“ bezeichnetes Produkt der US-amerikanischen Firma Elementis Corp. basiert auf Hectorit.

Für die Verwendung dieser Nanoclays in der kunststoffverarbeitenden Industrie besteht das chemische Problem, daß die natürlichen oder synthetischen Schichtsilikate zunächst organophil gemacht werden müssen, damit sie mit den hydrophoben Kunststoffen verarbeitbar sind. Als ein wesentliches Verfahren für diese organophile Modifizierung der Schichtsilikate hat der Kationenaustausch Bedeutung erlangt. Der Kationenaustausch wird in der wäßrigen Phase mit kationischen Tensiden auf der Basis von Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Tensiden durchgeführt. Als ein weiteres Verfahren ist auch die Säureaktivierung bekannt. Hierbei wird z. B. Salzsäure verwendet.

Nanoclays haben als Additive in halogenfreien Flammenschutzmitteln Bedeutung erlangt. So wird in der DE-A-199 21 472 eine flammgeschützte Polymerzusammensetzung offenbart, die ein thermoplastisches oder vernetzbares Polymer, Magnesium-, Calcium-, Zink- und/oder Aluminiumhydroxid und/oder deren Doppelhydroxide als halogenfreien Füllstoff und zusätzlich ein organisch interkaliertes Schichtsilikat auf der Basis quellfähiger Smectite enthält.

Nanoclays werden bevorzugt als Additive in halogenfreien Flammenschutzmitteln eingesetzt, weil sie die Bildung einer stabilen Krustenschicht während der Verbrennung des Polymers fördern. Die Bildung einer solchen Krustenschicht verhindert das weitere Entzünden des Polymers, das Zusammenfallen oder Abtropfen des brennenden Polymers, wodurch die Ausbreitung des Feuers verstärkt werden könnte.

Bei den Nanoclay-Füllstoffen ist es zur Entfaltung ihrer Wirksamkeit erforderlich, sie in dem Polymer, in das sie eingebracht werden sollen, zu exfolieren. Es hat

sich im Stand der Technik jedoch gezeigt, daß sich eine vollständige Exfolierung als problematisch darstellt. Die Anwesenheit von Quellmittel während der Compoundierung ist vor allem dann verfahrenstechnisch problematisch, wenn organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch konventionelle Haftvermittler, wie
5 funktionalisierte Silane, können herkömmlich nicht eingesetzt werden.

Im fertigen Polymer zeigte sich bisher als ungünstig, daß bei dem Einsatz von Nanoclay-Füllstoffen die mechanischen Eigenschaften und die Extrudierfähigkeit von Polymerzusammensetzungen erheblich leiden. Die Nanoclay-Füllstoffe be-
10 reiten Schwierigkeiten während der Einarbeitung in die jeweilige Polymerzusammensetzung. Da sie nur schwer zu exfolieren sind, konnten sie bisher auch nur schwer gleichmäßig über die gesamte Polymerzusammensetzung verteilt werden. Dadurch und durch ihre bisher noch hohen Kosten blieb ihr Einsatzgebiet be-
15 in Salzwasser führten Tauchversuche mit 300 V über mehrere Tage zum Ausfall des Polymers durch Lichtbogenbildung.

Davon ausgehend lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Nanoclay-Füllstoffe so bereitzustellen, daß sie gleichmäßig in unterschiedlichen poly-
20 meren Werkstoffen zu verteilen sind, deren Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die Präexfolierung bzw. die vollständige Delaminierung/Exfolierung nach Einarbeitung in das gewünschte Polymer, verbessern und den Einsatz von Nanoclay-Füllstoffen neuen Anwendungsgebieten zuzuführen, unter Reduzierung der für ihre Verwendung aufzubringenden Kosten und damit Erhöhung ihrer Wirt-
25 schaftlichkeit.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, insbesondere einen pulverförmigen Masterbatch, der ein Nanoclay aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial aufweist, das mit einem pre-exfolierenden
30 Additiv oder einer Additivmischung modifiziert worden ist.

Der Begriff Masterbatch ist in der Chemie an sich bekannt und bezeichnet eine Vormischung, die zunächst angefertigt und dann in einem Produktionsprozeß oder Verfahrensablauf eingesetzt wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich gezeigt, daß im Stand der Technik bekannte Nachteile vermieden werden können, wenn zunächst der pulverförmige Masterbatch hergestellt und als eine
5 vorbereitete Einheit in einem Polymer oder einer Polymerzusammensetzung, was auch ein Kunststoff sein kann, als Füllstoff zur Modifizierung der Eigenschaften eingesetzt wird.

10 Das im Masterbatch enthaltene Nanoclay weist eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt von 0,1 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 15 μm und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 μm auf.

Das Nanoclay kann gemahlenes Nanoclay enthalten oder vollständig gemahlen
15 sein. Das Mahlen als solches ist ein bekannter Verarbeitungsprozeß, der einen hohen Durchsatz ermöglicht und damit hohe Ausbeuten an gemahlenem Nanoclay zur Verfügung stellt. An das Mahlen selbst sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Es kann mittels Jet-Mühle, Kugelmühle, insbesondere aber durch eine Schwingmühle, Walzenmühle, Schlagmühle, Schlagprallmühle, Reibmühle oder
20 Stiftmühle erfolgen.

Gemahlenes Nanoclay, bei dem die mittlere Teilchengröße unter die Teilchengröße der im Handel erhältlichen Nanoclays gesenkt wird, ist insbesondere dann von großem Vorteil, wenn dadurch ein Masterbatch hergestellt wird, der zusammen
25 mit halogenfreien Füllstoffen in Polymerzusammensetzungen für die Verwendung als Flammschutzmittel dient. Obwohl die Nanoclays dann auf eine mittlere Teilchengröße reduziert worden sind, von der an sich angenommen werden muß, daß sie keine gewünschte Wirkung mehr erzielen, läßt sich erstaunlicherweise bei Einsatz eines solchen Masterbatches dennoch feststellen, daß die mechanischen
30 sowohl als auch die Verarbeitungseigenschaften der Polymerzusammensetzung deutlich verbessert werden.

Diese Verbesserung der mechanischen und der Verarbeitungseigenschaften ermöglicht eine höhere Beladung der Polymerzusammensetzung mit flammhemmendem, vorzugsweise halogenfreiem Füllstoff bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften und gleichbleibender Verarbeitungsqualität.

5

Auf der anderen Seite kann aber auch eine geringere Beladung mit dem flammhemmenden Füllstoff bevorzugt werden, um dadurch die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitungsqualität noch zu verbessern, ohne gleichzeitig eine Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften der Polymerzusammensetzungen zu bewirken. Auf die erfindungsgemäße Verwendung des pulverförmigen Masterbatches für die flammhemmende Ausrüstung von Polymeren bzw. Polymerzusammensetzungen wird weiter unten noch eingegangen.

10

Vorzugsweise ist das anorganische Schichtmaterial ausgewählt aus natürlichen oder synthetischen Schichtsilikaten. Als solche Schichtsilikate sind insbesondere die Smectite, zu denen der Montmorillonit, Hektorit, Saponit und Beidellit gehören, zu nennen. Auch Bentonit kann eingesetzt werden.

15

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. Masterbatch kann zusätzlich zumindest ein Additiv enthalten sein, das ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren und ihrer Salze, der Fettsäurederivate, der Polymerfettsäuren, der Siloxanderivate, oder deren Mischungen.

20

Die insgesamt hier genannten Additive bzw. Additivmischungen dienen der Verbesserung der Exfolierung des Nanoclays, wobei die genannten Fettsäuren und Fettsäurederivate den besonderen Vorteil haben, daß sie die beste chemische Verträglichkeit zu den üblicherweise verwendeten Interkalierungsmitteln aufweisen und dennoch kostengünstig sind.

25

Es hat sich überraschend gezeigt, dass die besten Produkteigenschaften erzielt werden, wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung/ der Masterbatch von einem trockenen, pulverförmigen Nanoclay ausgegangen wird,

30

der dann in einem trockenen Verfahren mit dem pre-exfolierenden Additiv oder der Additivmischung modifiziert wird. Dabei wird der Nanoclay mit dem trockenen Additiv bzw. der Additivmischung gecoatet, wobei herkömmliche Trockenmischer, insbesondere solche mit hoher Drehgeschwindigkeit verwendet werden können. Trocken soll hier im Gegensatz zu einer nicht pulverigen bzw. pastösen (extrudierbaren) Masse, einer Slurry oder einer Suspension angesehen werden. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Modifikation des Nanoclays somit eine Oberflächenmodifikation bzw. ein Oberflächencoating.

10 Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Additive bzw. Additivmischungen ergibt sich in Kombination mit gemahlenem Nanoclay, da dieses als feinverteiltes Pulver einen feinen Staub bilden kann und so eine potentielle Gefahrenquelle für Explosionen darstellt. Mit dem Einsatz eines der genannten Additive oder einer beliebigen Mischung der genannten Additive kann dieses Problem
15 deutlich reduziert oder aufgehoben werden.

Bevorzugt sind die Fettsäuren oder Fettsäurederivate, die ausgewählt sind aus Fettsäuren mit 10 bis 13 Kohlenstoffatomen. Hier sind insbesondere Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Linolsäure, Capronsäure und Rizinusöl
20 zu nennen.

Die Fettsäuren, insbesondere die genannten Vertreter dieser Gruppe, haben den Vorteil, daß sie leicht in großen Mengen erhältlich und dabei kostengünstig sind und auf der anderen Seite einen sicheren Umgang im industriellen Großmaßstab erlauben.

25 Die Fettsäurederivate umfassen hydrogenierte Derivate, Alkoholderivate, Aminoderivate oder deren Mischungen.

Sie können außerdem ausgewählt sein aus der Gruppe der polymeren Fettsäuren, der Ketofettsäuren, der Fettsäurealkyloxazoline und Fettsäurealkylbisoxazoline, oder deren Mischungen.
30

Bei den ungesättigten Fettsäuren sind insbesondere die mono- oder polyungesättigten Hydroxyfettsäuren zu nennen.

Wenn als Additiv ein Siloxanderivat eingesetzt wird, ist dies vorzugsweise ein
5 oligomeres oder polymeres Siloxan bzw. Siloxanderivat, insbesondere ein Oligoalkylsiloxan, Polydialkylsiloxan, Polyalkylarylsiloxan, Polydiarylsiloxan, oder eine Mischung davon, wobei die genannten Siloxanderivate besonders bevorzugt mit zumindest einer reaktiven Gruppe funktionalisiert worden sind.

10 Alternativ zu den genannten Additiven können auch solche ausgewählt aus der Gruppe der Ethylen-Propylen-Copolymere (EPM), der Ethylen-Propylen-Terpolymere (EPDM), der thermoplastischen Elastomere, der Haftvermittler, der Vernetzungsmittel oder deren Mischungen enthalten sein.

Als ein zu verwendender Haftvermittler sind die funktionalisierten Silane zu nen-
15 nen.

EPM und/oder EPDM weisen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von weniger als 20.000 auf. Das Verhältnis von Ethylen zu Propylen in EPM und/oder EPDM kann von 40 : 60 bis 60 : 40 betragen.

20 Der pulverförmige Masterbatch in Form der im wesentlichen homogenen Mischung des pre-exfolierten Nanoclays in einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen kann mit einem Polymerpulver im wesentlichen homogen vermischt sein. Das Polymerpulver soll vor allen Dingen das Zusammenbacken des Pulver-Masterbatches verhindern, wenn dieser z. B. bei erhöhter Temperatur gelagert
25 wird. Es trägt maßgeblich zur Verbesserung der Rieselfähigkeit des fertigen Pulver-Masterbatches bei. Ein geeignetes Auswahlkriterium für das jeweils zu verwendende Polymerpulver ist im wesentlichen die Kompatibilität mit dem weiteren Einsatzzweck des Pulver-Masterbatches. Beispielhaft Erwähnung finden sollen geeignete Polymerpulver, wie Polyethylen-Ethylvinylacetat-Copolymere
30 (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymere (EEA), Ethylenmethylacrylat-Copolymere (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymere (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierte Derivate, Ionomere, Styrol-Elastomer-

Systeme, Ether-Ester-Blockcopolymeren, Polyether-Polyamid-Block-Copolymeren (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastische Polyurethanelastomere, thermoplastischer Siliconkautschuk oder Mischungen der genannten Polymere. Als solche Mischungen sind z. B. EVA/SAN, EVA/PA11, EVA/PS, und auch PVDF/EVA zu nennen. Letzteres ist als ALCRYN von DuPont im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch einen Polymer-Masterbatch der durch Compoundierung des pulverförmigen Masterbatches in einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen zusammen mit einem vorherbestimmten Trägerpolymer erhalten worden ist.

Hierfür geeignete Trägerpolymere umfassen Polyethylen-Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymeren (EEA), Ethylenmethylacrylat-Copolymeren (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymeren (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierte Derivate, Ionomere, Styrol-Elastomer-Systeme, Ether-Ester-Blockcopolymeren, Polyether-Polyamid-Block-Copolymeren (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastische Polyurethanelastomere, thermoplastischen Siliconkautschuk oder Mischungen der genannten Polymere. Als solche Mischungen sind z. B. EVA/SAN, EVA/PA11, EVA/PS, und auch PVDF/EVA zu nennen. Letzteres ist als ALCRYN von DuPont im Handel erhältlich.

Vorteilhaft und in Hinblick auf die technische Anwendung vereinfachend ist die Tatsache, daß sich als Polymerpulver zur Bildung der im wesentlichen homogenen Mischung mit dem Pulver-Masterbatch und als Trägerpolymer zur Bildung des Polymer-Masterbatches im wesentlichen die gleichen Ausgangsmaterialien eignen. Neben einem einfacheren technischen Handling werden dadurch auch Kompatibilitätsprobleme vermieden.

30

Der Anteil des Trägerpolymers in dem Polymer-Masterbatch beträgt 10 - 90 Gew.%, vorzugsweise 40 - 70 Gew.%. Für die Anwendung des Polymer-

Masterbatches hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn dieser in Granulatform vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatche oder Polymer-Masterbatche, gegebenenfalls in einer der genannten Abwandlungen, können einer Vielzahl von Anwendungen als Nano-Füllstoff in Polymeren, Polymerzusammensetzungen oder allgemein Kunststoffen zugeführt werden. Dazu gehört auch, daß sie zusätzlich in bereits bekannten Füllstoffsystemen eingesetzt werden, um den Gehalt an bisher üblichem Füllstoff zu reduzieren und in der Regel das Eigenschaftsprofil der so hergestellten Polymere oder Polymerzusammensetzungen zu verbessern.

Ein wichtiges Gebiet ist in diesem Fall der Einsatz in halogenfreien Flamm- schutzmitteln. Als halogenfreie Füllstoffe kommen in den Flammenschutzmitteln im wesentlichen Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxihydrat (Böhmit), Magnesium- hydroxid, Magnesiumoxid, Brucit, Magnesiumcarbonat, Hydromagnesit, Huntit, Bauxit, Calciumcarbonat, Talk, Glaspulver, Melaminisocyanurate, deren Derivate und Zubereitungen, Borate, Stannate und Hydroxystannate, Phosphate oder beliebige Mischungen davon zum Einsatz. Um eine Kompatibilität zwischen dem eingesetzten halogenfreien Füllstoff und dem Polymer oder der Polymerzusammensetzung zu gewährleisten, in das diese Füllstoffe eingearbeitet werden sollen, um das halogenfreie Flammenschutzmittel zu ergeben, war es bisher im Stand der Technik erforderlich, daß die halogenfreien Füllstoffe, hier sind insbesondere Aluminium- und Magnesiumhydroxide zu nennen, oberflächenmodifiziert wurden. Nur so konnte ein gewünschtes Maß an mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften ermöglicht werden. Werden nun die genannten halogenfreien Füllstoffe zusammen mit dem erfindungsgemäßen Masterbatch eingesetzt, hat sich überraschend und in vorteilhafter Weise gezeigt, daß die Notwendigkeit der bisher üblichen Oberflächenmodifizierung der halogenfreien Füllstoffe entfällt.

Zu den genannten halogenfreien Füllstoffen ist noch zu ergänzen, daß hier besonders Aluminiumhydroxid (als ATH bezeichnetes Aluminiumtrihydrat der allgemeinen Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumhydroxid in ihren verschiedenen

Formen eingesetzt werden, wobei für beide Gruppen nicht nur ihre Wirksamkeit in Flammenschutzmitteln, sondern auch ihre besondere Wirksamkeit im Bereich der Verminderung der Rauchentwicklung und ihr Einsatz in halogenierten, insbesondere bromierten und chlorierten Polymeren, unter anderem auch in PVC, zu nennen ist. Durch den Einsatz in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Pulver- oder Polymer-Masterbatch kann der Anteil an halogenfreiem Füllstoff vermindert werden, ohne das Eigenschaftsprofil negativ zu beeinflussen.

Bei den Magnesiumhydroxiden ist sowohl die synthetische Form als auch der natürlich vorkommende Brucit gleichermaßen einsetzbar. Diese Füllstoffe werden bevorzugt auf mittlere Teilchengrößen von 1 - 12 μm , vorzugsweise auf 2 - 8 μm gemahlen. Bei Anwendungen der Füllstoffe in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Masterbatch, bei welchem die Verarbeitungstemperatur oberhalb von 180⁰C liegt oder die Gebrauchstemperatur der fertigen Polymere oder Kunststoffe für einen längeren Zeitpunkt oberhalb von 150⁰C liegt, werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wenn die mittlere Teilchengröße der Füllstoffe bei 2 - 8 μm liegt.

Zu einer ganz besonders erstaunlichen Anwendung gelangt der erfindungsgemäße Masterbatch sowohl in seiner Form als Pulver-Masterbatch, wie auch als Polymermasterbatch als Füllstoff in Polyolefinen als solchen sowie deren Mischungen („Legierungen“, auch als „Alloys“ bezeichnet), technischen Kunststoffen, wie Polyamid und Polyestern sowie deren Mischungen, Polystyrolen, Duroplasten, wie ungesättigte Polyesther (UP)- und Epoxidharzsysteme.

Es hat sich gezeigt, daß die Pulver- oder Polymer-Masterbatche, als Füllstoffe in diesen Polyolefinsystemen eingesetzt, die ideale, d. h. exfolierte Verteilung und Dispersion in der Polymermatrix erreichen, was bisher bei den unpolaren Polymeren als unmöglich galt. Bisher gab es erhebliche Probleme, eine gleichmäßige Verteilung schon von sehr geringen Anteilen von z. B. 0,1 - 15 Gew.% von herkömmlich erhältlichen Nanoclays in einer solchen Polymermatrix zu erreichen, was zu einer erheblichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führ-

te und außerdem zu einem unberechenbaren, schwankenden Verhalten in Brennbarkeitstest.

Alles zusammen genommen zeigte sich ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pulver- wie Polymer-Masterbatche darin, daß sie als Kompatibilisatoren und ebenso als Krustenbildner und somit ebenso als wirksame Bestandteile von Flammschutzmitteln eingesetzt werden können. Die Polymerzusammensetzung kann zusätzlich Stabilisatoren, die dem Fachmann als solche bekannt sind, enthalten.

10

Ein weiteres breites Anwendungsfeld der Pulver- oder Polymer-Masterbatche ist in ihrem Einsatz als Füllstoff in Elastomeren und Duroplasten zu sehen.

Ganz allgemein lassen sich die Vorteile der Pulver- oder Polymer-Masterbatche bei ihrem Einsatz in den vielfältig genannten Polymersystemen so zusammenfassen, daß durch Einsatz der Pulver- oder Polymer-Masterbatche verbesserte Oberflächeneigenschaften der Polymerzusammensetzung, wie Oberflächenglätte oder Gleichmäßigkeit ein fehlendes fettiges Aussehen an der Oberfläche und ausgezeichnete Bedruck- und Kopierfähigkeit erreicht werden. Daneben ist die Abriebfestigkeit verbessert und die Durchlässigkeitseigenschaften sowie die Friktionseigenschaften werden günstig beeinflusst. Als besonders vorteilhaft für die industrielle Verwertung ist auch die fehlende Durchlässigkeit für verschiedene gasförmige Substanzen zu nennen. Durch eine erhöhte Plastizität und Formbarkeit kann die Verarbeitungsqualität z. B. im Spritzgußverfahren deutlich verbessert werden.

Als weitere vorteilhafte Eigenschaften sind eine verringerte Schrumpfung; eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf Extrudern allgemein und eine verminderte Trübung zu nennen. Bei der Blasformung konnte eine leichte Verarbeitbarkeit und insgesamt ein blasenstabilisierender Effekt beobachtet werden. In Brandtests, wie B1 und UL 94 konnte eine Verminderung der Tropfenbildung sogar bei sehr geringer Beladung mit dem Nanoclay-Füllstoff in Form des Pulver- oder Polymer-Masterbatches beobachtet werden.

Wenn eine den erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatch in einer seiner Ausgestaltungen enthaltende Polymerzusammensetzung hergestellt werden soll, kann dies in einfacher Weise geschehen, wie beispielhaft in Hinblick auf eine flammgeschützte Polymerzusammensetzung erläutert.

5. Zunächst wird ein Nanoclay ausgewählt, pre-exfoliert und wahlweise bis zu einer gewünschten Teilchengröße fein vermahlen. Dadurch wird der pulverförmige Masterbatch erhalten, der zusätzlich noch mit einem Polymerpulver zu einer im wesentlichen homogenen Mischung verarbeitet werden kann. Um diesen mit dem flammhemmenden, vorzugsweise auch halogenfreien Füllstoff in das Polymer zur
- 10 Bildung der flammgeschützten Polymerzusammensetzung einzubringen, sind zwei verschiedene Verfahrensweisen möglich. Zum einen kann der pulverförmige Masterbatch mit dem Füllstoff gemischt und anschließend mit dem Polymer zu der flammgeschützten Polymerzusammensetzung compoundiert werden. In einer
- 15 zweiten Variante werden der pulverförmige Masterbatch und der Füllstoff voneinander getrennt zu dem Strom des geschmolzenen Polymers zudosiert, auf diese Weise dort eingebettet und so die flammgeschützte Polymerzusammensetzung gebildet.

- Die Herstellung einer solchen flammgeschützten Polymerzusammensetzung ist
- 20 ebenfalls auf der Basis eines Polymer-Masterbatches möglich. Dann wird das für die Polymerzusammensetzung gewünschte Polymer mit einem Polymer-Masterbatch gemäß einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen in der Weise compoundiert, daß zunächst wieder das Nanoclay ausgewählt, pre-exfoliert und wahlweise bis zu einer gewünschten Teilchengröße fein vermahlen wird. Dadurch
- 25 wird ein pulverförmiger Masterbatch erhalten, gegebenenfalls in homogener Mischung mit einem Polymerpulver. Der so erhaltene Pulver-Masterbatch wird mit einem Trägerpolymer, das auf das Polymerpulver abgestimmt ist oder dem verwendeten Polymerpulver entspricht, compoundiert, so daß auf diese Weise ein Polymer-Masterbatch gebildet und anschließend weiterverarbeitet wird zu der
- 30 fertigen flammgeschützten Polymerzusammensetzung. Auch hier sind wieder zwei alternative Verfahrensweisen möglich. Bei der ersten Alternative wird der Polymer-Masterbatch mechanisch mit dem Polymer, in das er eingearbeitet wer-

- den soll, gemischt und anschließend mit dem flammhemmenden, vorzugsweise halogenfreien Füllstoff zu der fertigen flammgeschützten Polymerzusammensetzung compoundiert. Bei der zweiten Variante wird der Polymer-Masterbatch zusammen mit dem Polymer, das flammgeschützt werden soll, einem ersten Einlaß
5 der Compoundiermaschine zugeführt und der flammhemmende Füllstoff wird zu einem späteren Zeitpunkt („downstream“) zu der aufgeschmolzenen Polymerzusammensetzung hinzugefügt oder im sogenannten „Split-feed“-Verfahren zudosiert, um so die fertige flammgeschützte Polymerzusammensetzung zu bilden.
- 10 Das in bezug auf den Pulver-Masterbatch wie den Polymer-Masterbatch geschilderte Verfahren läßt sich nicht nur zur Herstellung flammgeschützter Polymerzusammensetzungen verwenden, sondern ist grundsätzlich auch für weitere vielfältige Anwendungen des Pulver-Masterbatches und des Polymer-Masterbatches, z.B. bei der Compoundierung von Polyolefinen, nutzbar. Die hervorragenden Ergebnisse bei der Compoundierung sind darauf zurückzuführen, daß durch den
15 Pulver-Masterbatch, der auch Ausgangspunkt für den Polymer-Masterbatch ist, das eingesetzte Nanoclay bereits so behandelt ist, daß die Exfolierung der Schichten des eingesetzten Nanoclays vorbereitet und gefördert wird, bevor der eigentliche Compoundierschritt erfolgt. Dadurch wird die Compoundierung effektiver, und es werden weniger Energie- und weniger Zeitaufwand erforderlich, um den
20 Nanoclay in dem gewünschten Polymer zu exfolieren. Daraus ergibt sich ein sehr wesentlicher Vorteil der Compoundierung unter Einsatz der vorbereiteten Masterbatche, weil dadurch die Verweilzeit des Polymers verringert wird, die Wärmenvorgeschichte des Polymers auf einem Minimum gehalten und damit dem thermischen Abbau vorgebeugt und entgegengewirkt wird. Im Gegenzug wird die Farbkraft und werden die mechanischen Eigenschaften der fertigen Polymerzusammensetzung, bzw. des Compounds, deutlich verbessert, der Durchsatz erhöht und somit die Kosten der Compoundierung spürbar verringert. Als weiterer wesentlicher Vorteil des Einsatzes eines der erfindungsgemäßen Masterbatche ist zusätz-
25 lich zu nennen, daß die Gesamtbeladung des Polymers oder der Polymerzusammensetzung mit dem Nanoclay verringert werden kann. Vorzugsweise sogar auf einen Anteil von 2 Gew.-% und besonders bevorzugt auf einen Anteil unter 1

Gew.-%, ohne z.B. beim Einsatz für die Herstellung eines Flammenschutzmittels die flammhemmenden Eigenschaften zu beeinträchtigen. Verglichen damit ist bei einem herkömmlichen Beladen der Polymerzusammensetzung mit dem Nanoclay eine Gesamtbeladung zwischen 5 und 10 Gew.-% erforderlich.

5

Diese deutlichen Verbesserungen bei der Compoundierung selbst sowie in bezug auf das Eigenschaftsprofil der compoundierten Polymere oder Polymerzusammensetzungen können dadurch erklärt werden, daß die Vorbereitung der Nanoclays in Form des Masterbatch, die der Förderung der Exfolierung bereits vor der Compoundierung dient, dazu beiträgt, daß das Nanoclay besser mit dem Polymer und den ggf. zusätzlich verwendeten halogenfreien Füllstoffen und/oder Polymeren vermischt werden kann, als während des eigentlichen Compoundierschritts.

Es hat sich gezeigt, daß z.B. bei einem Polymer oder einer Polymerzusammensetzung auf der Basis von Polypropylen mit einer Gesamtfüllstoffbeladung von 65 Gew.-% nach der Compoundierung eine Reißdehnung von mehr als 200 % (entsprechend 2m/m) und vorzugsweise von 500 % (entsprechend 5m/m) oder mehr nachgewiesen werden konnte, verglichen mit 10 % (entsprechend 0,1m/m) ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Masterbatche.

20

Die oben genannten Verfahren zur Herstellung der flammgeschützten Polymerzusammensetzung werden ergänzt durch nachgeschaltete Verarbeitungsschritte, wie Extrudieren der erhaltenen Polymerzusammensetzung, um dadurch Kabel oder Leitungen herzustellen. Es kann sich auch ein Spritzgußverfahren der Polymerzusammensetzung anschließen, ein Blasspritzen von Filmen, ein Rotationsschmelzen- oder gießen, um nur einige Verarbeitungsmöglichkeiten der erhaltenen Polymerzusammensetzung zu einem fertigen Produkt zu nennen.

Die unter Verwendung von Polymeren oder pulverförmigen Masterbatches erhaltenen Polymere oder Polymerzusammensetzungen können in vorteilhafter Weise im Flammenschutzbereich als Synergisten zur Krustenbildung und als Kompatibilisatoren, aber auch allgemein als Mittel zu vielfältiger Eigenschaftsverbesserung in

30

Polymerzusammensetzungen und als sperrschichtbildende Mittel eingesetzt werden. Zu solchen Polymerzusammensetzungen, deren Eigenschaften spürbar verbessert werden können, zählen auch Elastomere und Duroplaste.

5

Im folgenden soll die Erfindung anhand von ausgewählten Beispielen näher erläutert werden.

10 **Beispiele**

Die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymerzusammensetzungen wurden den nachfolgend genannten Standarttests und - Messungen unterworfen:

15

Schmelzindex (MFI) nach DIN 53 735,
Zugfestigkeit nach DIN 53 455,
Reißdehnung nach DIN 53 455,
Schlagfestigkeitsprüfung (a_n) nach DIN 53 453,

20 Brennverhalten nach dem UL-94 Test, Underwriter Laboratories Standard.

UTBD (untamped bulk density) bezeichnet das Schüttgewicht, unverdichtet, in kg/l.

Als Schnellmischer wurde jeweils ein Fabrikat der Fa. M.T.I., Typ 60/2500 eingesetzt.

25

I. Herstellung eines Pulver-Masterbatch

30

Beispiel 1:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 5
- 34 kg einer Polymerfettsäure „Pripol 1004“ der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 10
- Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 40 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 15

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies

20 Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,65 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet. Anstelle des Polyolefinpulvers kann allgemein z.B. auch EVA-Pulver verwendet werden.

25

Beispiel 2:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

30

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 24 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU und
- 5 4,4 kg Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv zudosiert.
- 10 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 90°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 20 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 15

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,82 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

20

Beispiel 2a:

- 25 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 30 24 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und

- 4,4 kg Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 5 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 90°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,69 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

15 Beispiel 3:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 20 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 4,4 kg Polydimethylsiloxan „Lithsolvent PK“ und
- 24,4 kg Polydecansäure „Lithsolvent STT“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv
- 25 über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 130°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 30

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,65 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

5

Beispiel 4:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

10

100 kg eines Nanoclays „Nanofil 948“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

15 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsovent KU“ und
4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsovent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

20 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 110°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

25 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

30 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,73 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 5:

5 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

10 24,4 kg Polylaurinsäure „Lithsolvent KTB“ und
4,4 kg Polydimethylpolysiloxan „Lithsovent PK“, beides von der Fa. Ke-Bo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

15 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 85°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

20 40 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

25 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,67 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 6:

30

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 100 kg eines Nanoclays „Elementis EA 108“ der Firma Elementis USA bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 5 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und
4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 10 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei
- 15 Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,81 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

20

Beispiel 7:

25

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 30 100 kg eines Nanoclays „SCP 30 B“ der Firma Southern Clay Products, Gonzales, Texas, USA, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

- 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und
4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo,
Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Ad-
ditiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 5 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur
Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in ei-
nem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abge-
kühlt.
- 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reakti-
onsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei
10 Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperr-
schichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes nahezu staubfreies Pul-
15 ver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,61 kg/l auf. Auf-
grund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierli-
che Compoundieraggregate sehr geeignet.

20 Beispiel 8:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, wer-
den

- 25 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutsch-
land, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Tempera-
tur von ca. 60°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 24,4 kg Isostearyltitanat „Lithsolvent OF“ und
4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo,
30 Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Ad-
ditiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 65°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

5

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,56 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

10

Beispiel 9:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

15

100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

20 12,2 kg Stearinsäure „Pristerene 4912“ von der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

25

Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 78°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

30

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,74 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 10:

- In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 5 den
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 10 14 kg Palmitinsäure „Pristerene 4934“ von der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, und
- 6 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU-A“ von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, als Additiv in der angegebenen Reihenfolge, über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 15 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 50 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei
- 20 Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies

25 Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,80 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 11:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

5

100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

34 kg eines Polymers „EPIKOTE 1004“ der Firma Schell als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

10

Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

15

50 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

20

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,63 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

25

Beispiel 12:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

30

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 42 kg Laurinsäure „Edenor C 12/98-100“ der Fa. Henkel KG, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 5 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 80°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 10 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,49 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

15

Beispiel 13:

- In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 20

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 25 33 kg eines flüssigen Elastomers „Trilene 66“ der Firma Uniroyal, USA, im Mischer vorgelegt und anschließend auf 100°C bei der angegebenen Drehzahl aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden dann
- 7 kg Isostearyltetratitanat „Lithsolvent OF“ von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 30 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in ei-

- nem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 50 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,89 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 14:

- 15 In einem handelsüblichen Schnellmischer der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 32“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 24,4 kg Isostearyltetratitanat „Lithsolvent OF“ und
- 4,4 kg Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, als Additiv in der angegebenen Reihenfolge über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 25 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 30 40 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei

Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies
5 Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,86 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

10

II. Herstellung eines Polymer-Masterbatch

15 Zur Herstellung eines Polymer-Masterbatches kann prinzipiell jede in der Compoundierindustrie zur Herstellung von hochgefüllten Systemen verwendete Verarbeitungsmaschine, z.B. ein Doppelwalzwerk, Innenmischer, FCM, Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, Buss Ko-Kneter oder eine vergleichbare Verarbeitungsmaschine, eingesetzt werden. Bei dem Einsatz eines Buss Ko-Kneters
20 sollte dieser mindestens 11 L/D Verfahrenslänge aufweisen.

Beispiel 15:

25 Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

30 Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels EVA eingesetzt, wie es

unter der Bezeichnung „Escorene Ultra UL 00119“ von Exxon-Mobil im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Knetter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der Granulierschnecke
5 (GS) auf ca. 135°C und die Düse auf ca. 145°C aufgeheizt und das Trägerpolymer
in den Haupteinzug des Buss Ko-Knetters kontinuierlich dosiert. Die entsprechen-
de Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angege-
benen Gewichtsverhältnis, z.B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den
Haupteinzug des Buss Ko-Knetters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-
10 Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-
Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.
Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem
Granulat erhalten.

15

Beispiel 16:

Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 16 wird erhalten, wie in Beispiel 15
angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach
20 Beispiel 2a erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

Beispiel 17:

25 Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 17 wird erhalten, wie in Beispiel 15
angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach
Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

30 Beispiel 18:

Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 18 wird erhalten, wie in Beispiel 15 angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

5

Beispiel 19:

Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Knetter oder einer vergleichbaren geeigneten
10 Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein EP-g-MAH eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „FUSABOND“ von DuPont, USA, im Handel
15 erhältlich ist.

Der Buss Ko-Knetter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 165°C
20 und die Düse auf ca. 170°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Knetters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Knetters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch
25 mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

30

Beispiel 20:

Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten
5 Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein PP-g-MAH eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „EXXELOR PO 1050“ von Exxon-Mobil im
10 Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 165°C und die Düse auf ca. 175°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-
15 zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Hauptein-
zug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch
20 mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

25

Beispiel 21:

Der aus Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten
30 Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels EEA eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Escor 5000“ von Exxon-Mobil im Handel erhältlich ist.

5

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 125°C und die Düse auf ca. 135°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

10

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

15

Beispiel 22:

Der aus Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein Calcium-Ionomer eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „ACLIN AC 201 A“ von Allied Signal, USA, im Handel erhältlich ist.

30

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 125°C und die Düse auf ca. 135°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-

zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

10 Beispiel 23:

Der aus Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein EAAZ Polymer eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Iotek 7010“ von Exxon-Mobile, USA, im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 110°C und die Düse auf ca. 125°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

Beispiel 24:

- 5 Der aus Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.
- 10 Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifiziertes Polypropylen eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „EXXELOR PO 1015“ von Exxon-Mobil, USA, im Handel erhältlich ist,
- 15 und das mit 10 Gew.-% Escorene Ultra 00328, ebenfalls von Exxon-Mobil, verschnitten worden ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 185°C und die Düse auf ca. 200°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-

20 zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch

25 anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

Beispiel 25:

Der aus Beispiel 5 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das ge-
wünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trä-
5 gerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten
Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pul-
10 ver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpo-
lymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels Polycaprolactam einge-
setzt, wie es unter der Bezeichnung „Grilamid 20 LM“ von EMS-Chemie,
Schweiz, im Handel erhältlich ist.

15 Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 200°C
und die Düse auf ca. 220°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-
zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des
ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichts-
verhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Hauptein-
20 zug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch
mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch an-
schließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem
Granulat erhalten.

III. Pulver- und Polymer-Masterbatch in ausgewählten Polymerzusammensetzungen

5

Alle prozentualen Angaben in den nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf Gewichtsprozent, soweit nichts anderes angegeben.

In den Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

10

ATH = Aluminiumtrihydrat der allgemeinen Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$

PU-MB = Pulver-Masterbatch

PO-MB = Polymer-Masterbatch

15 **Tabelle 1:**

Beispiel	P1 [%]	P2 [%]	P3 [%]	P4 [%]
Escorene Ultra 00119	40	40	40	40
ATH 4 m ² /g	54	54	54	54
PU-MB von Bsp. 3	6			
PU-MB von Bsp. 6		6		
PU-MB von Bsp. 7			6	
PU-MB von Bsp. 9				6
Schmelzindex g/10 Min 190/10	7	3	2	3,2
Zugfestigkeit N/mm ²	10,5	9,5	11	8,2
Reißdehnung m/m	6,2	4,2	2,4	6,6

Die nach Tabelle 1 erhaltenen Ergebnisse zeigen im Vergleich zu den in dem Vergleichsbeispiel nach Tabelle 3 erhaltenen Werten, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatches bei gleichbleibenden und z. T. sogar noch verbesserten Zugfestigkeiten eine wesentlich verbesserte Reißdehnung erhalten wurde, bei zumindest gleichbleibend guten Brandschutzeigenschaften.

10 **Tabelle 2:**

Beispiel	P5 [%]	P6 [%]	P7 [%]	P8 [%]
Escorene Ultra 00119	36	36	36	36
ATH 4m ² /g	54	54	54	54
PO-MB von Bsp. 23	10			
PO-MB von Bsp. 17		10		
PO-MB von Bsp. 19			10	
PO-MB von Bsp. 18				10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	5	7	4	6
Zugfestigkeit N/mm ²	8	10	11	9,4
Reißdehnung m/m	6,1	4,5	3,6	7

In Tabelle 2 sind unter Einsatz von erfindungsgemäßen Polymer-Masterbatchen erhaltene Ergebnisse angegeben. Dabei zeigen sich im Vergleich zu den in Tabelle 1 bei Einsatz von Pulver-Masterbatchen erhaltenen Reißdehnungen mit einer Ausnahme noch einmal verbesserte Werte.

- 5 Im Hinblick auf den Vergleich zu den nach Tabelle 3 erhaltenen Werten gilt prinzipiell dasselbe, wie zu Tabelle 1 bereits ausgeführt.

10

Tabelle 3:

Vergleichsbeispiel	V1	V2	V3	V4
	[%]	[%]	[%]	[%]
Escorene Ultra 00119	40	40	40	40
ATH 4m ² /g	60		54	54
Mg(OH) ₂ – FR 20		60		
Nanofil 15			6	
Nanofil 5				6
Schmelzindex g/10 Min 190/10	1	1	1,5	0,75
Zugfestigkeit N/mm ²	9,7	10,8	10	9,3
Reißdehnung m/m	1,4	1,2	1,5	4

15

Bei dem hier verwendeten Magnesiumhydroxid stellt FR 20 die Typenbezeichnung des Herstellers, der Fa. Dead Sea Bromine, Israel, dar.

Die im Vergleichsbeispiel erhaltenen Werte für den Schmelzindex und die Reißdehnung bewegen sich in bezug auf die Verarbeitbarkeit bereits im Grenzbereich.

- 5 Für die Reißdehnung befinden sich die gemäß V1, V2 und V4 erhaltenen Werte unterhalb einer Norm, die bei 1,5 liegt.

10

Tabelle 4:

15

Beispiel	P9 [%]	P10 [%]	P11 [%]	P12 [%]
PP-Eltex KL 104	30	30	30	30
Mg(OH) ₂ FR 20	60	60	60	60
PO-MB von Bsp. 16	10			
PO-MB von Bsp. 18		10		
PO-MB von Bsp. 19			10	
PO-MB von Bsp. 23				10
Schmelzindex g/10 Min 230/5	5,7	8,0	6,3	12
Zugfestigkeit N/mm ²	13,8	16	14,5	11
Reißdehnung m/m	1,8	1,9	2,4	3,1
Schlagfestigkeit	50	o. Br. (60)	o. Br. (58)	o. Br. (40)

Die in bezug auf die Schlagfestigkeit in Klammern angegebenen Werte bedeuten
 5 die Schlagarbeit, welche jeweils dann bestimmt werden konnte, wenn das Material keinen Bruch (o. Br.) zeigte.

Lediglich für Beispiel P9 wurde Materialbruch festgestellt. Allerdings wurde dennoch ein guter Wert für die Schlagfestigkeit erzielt, der weit über den Werten der Vergleichsbeispiele gemäß Tabelle 5 liegt und noch eine gute Verarbeitbarkeit,
 10 auch im Gehäusebau, gewährleistet.

Tabelle 5:

15

Vergleichsbeispiel	V5 [%]	V6 [%]	V7 [%]	V8 [%]
PP-Eltex KL 104	35	35	35	35
Mg(OH) ₂ FR 20	65	59	59	59
Nanofil 948		6		
Elementis EA 108			6	
Cloisite 30 B				6
Schmelzindex g/10 Min 230/5	0,1	1,0	1,0	1,0
Zugfestigkeit N/mm ²	15	13	14	13,5
Reißdehnung m/m	0,01	0,09	0,1	0,08
Schlagfestigkeit	8	10	12	9

Die bei diesen Vergleichsbeispielen erzielte Schlagfestigkeit liegt weit unterhalb der z. B. im Gehäusebau erforderlichen Werte. Eine Schlagfestigkeit von 8, wie sie für Vergleichsbeispiel V5 ermittelt wurde, bedeutet ein sehr sprödes, hartes Material und ist für den Gehäusebau ungeeignet. Hier sind Schlagfestigkeiten von zumindest 30 erforderlich.

Da alle Materialien gemäß der Vergleichsbeispiele V5 bis V8 Materialbruch zeigten, waren hier auch keine Schlagarbeit anzugeben.

10

Tabelle 6:

15

Beispiel	P13 [%]	P14 [%]	P15 [%]	P16 [%]
PA6 - Ultramid B3L	45	45	45	45
Mg(OH) ₂ FR 20	45	45	45	45
PO-MB von Bsp. 22	10			
PO-MB von Bsp. 24		10		
PO-MB von Bsp. 25			10	
PO-MB von Bsp. 20				10
Schmelzindex g/10 Min 275/10				
Zugfestigkeit N/mm ²	37	43	46	50
Reißdehnung m/m	0,02	0,08	0,05	0,08
Schlagfestigkeit	16	25	14	30

Bei technischen Polyamiden, wie hier mit PA6-Ultramid B3L verwendet, ist als
 5 problematische Eigenschaft die Reißdehnung zu nennen. Sie liegt bei den techni-
 schen Polyamiden normalerweise nicht über 0,02, wie die Tabelle 7 mit den Ver-
 gleichsversuchen V9 – V12 anschaulich zeigt. Lediglich V10 zeigt einen um eine
 Größenordnung besseren Wert, weil dort zusätzlich AMEO eingesetzt worden ist.
 Die üblicherweise schlechten Werte in bezug auf die Reißdehnung äußern sich bei
 10 den herkömmlichen technischen Polyamiden in Sprödbbruch.

Tabelle 7:

15

Vergleichsbeispiel	V9	V10	V11	V12
	[%]	[%]	[%]	[%]
PA6 - Ultramid B3L	45	45	45	45
Mg(OH) ₂ FR 20	55		49	49
FR 20 (+1 % AMEO)		55		
Cloisite 25 A			6	
Cloisite 30 B				6
Schmelzindex g/10 Min 275/10				
Zugfestigkeit N/mm ²	50	60	35	40
Reißdehnung m/m	0,02	0,03	0,01	0,01
Schlagfestigkeit	20	32	13	12

Wie aus den Bemerkungen zu Tabelle 6 bereits hervorgeht, ist für das Eigenschaftsprofil dieser technischen Polyamide, wie hier für die Polymerzusammensetzung verwendet, die Reißdehnung von herausragender Bedeutung. Dabei zeigt sich, daß mit Ausnahme von P13 jede der erfindungsgemäß hergestellten Polymerzusammensetzungen eine Reißdehnung aufweist, die um zumindest drei Größenordnungen über den herkömmlich im Stand der Technik überhaupt erzielten Werten für die Reißdehnung liegt.

10

Tabelle 8 mit polarem (Null-) Polymer:

15

Beispiel/ Vergleichsbsp.	V13 [%]	P17 [%]	P18 [%]	P19 [%]	P20 [%]	V14 [%]	P21 [%]	P22 [%]
PE-EVA 00119	100	95	80	80	95	80	90	90
Nanofil 5		5				20		
PU-MB 2			20					
PU-MB 2a				20				
PU-MB 6					5			
PU-MB 1							10	
PU-MB 5								10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	6	12	16	15	14	6	15	17
Zugfestigkeit N/mm ²	26	22	20	29	15	13	23	25
Reißdehnung m/m	17	14	12	17	11	8,5	15	16

Die erfindungsgemäß mit polarem (Null-) Polymer hergestellten Polymerzusam-
5 mensetzungen, die bis jetzt im Stand der Technik als nicht realisierbar galten, zei-
gen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil. Als besonders vorteilhaft hat sich ge-
zeigt, daß bei der Extrusion keine Bärte entstehen und daß sich das Material über-
haupt sehr gut extrudieren läßt. Beim Formgießen wird die Schwindung geringer
und die Oberfläche deutlich besser.

10

Außerdem sind die Versuche so angelegt, daß sie ein in der Fachwelt verbreitetes
Vorurteil widerlegen, nach welchem sich das Eigenschaftsprofil der Polymerzu-
sammensetzungen bzw. der Polymercompounds linear mit höherem Anteil an
Füllstoff verbessern läßt.

15

Wie Tabelle 8 zeigt, weist das Versuchspaar P21 – P22 das ausgewogenste Eigen-
schaftsprofil auf, mit hohen Meßwerten oder ausgewogenen Mittenwerten in be-
zug auf die untersuchten Eigenschaften.

20

Tabelle 9 mit unpolarem (Null-) Polymer:

Beispiel/ Vergleichsbsp.	V15 [%]	V16 [%]	P23 [%]	P24 [%]	P25 [%]	P26 [%]	P27 [%]
Riblene FL 30	100	80	80	80	95	90	90
Nanofil 5		20					
PU-MB von Bsp. 1			20		5		
PU-MB von Bsp. 3				20			
PO-MB von Bsp. 17						10	
PO-MB von Bsp. 21							10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	4	20	45	46	42	47	40
Zugfestigkeit N/mm ²	13,5	10	12	11	11,5	12,5	11,5
Reißfestigkeit N/mm ²							
Reißdehnung m/m	9,0	0,2	1,3	1,1	6,2	3,6	2,5

5

Dieses Beispiel einer Polymerzusammensetzung bzw. eines Polymercompounds betrifft eine Folientype für die Blasfolienherstellung. Die in bezug auf Tabelle 8 bereits erwähnte Nichtlinearität der Polymer-Füllstoff-Masterbatch-Zusammensetzungen in Hinblick auf die prozentualen Anteile des Masterbatches, der grundsätzlich auch einen Füllstoff darstellt, zeigt sich auch hier deutlich. Mit Versuch P25 wurde ein sehr gutes Gesamtprofil der Eigenschaften mit ausgewogenen Meßergebnissen erzielt, das im Vergleich noch besser ist als z. B. bei den Versuchen P23, P24 mit 20 % Masterbatch.

10

Verglichen mit dem Vergleichsversuch V16 zeigen aber auch P23, P24 deutlich bessere Werte. Mit einer Reißdehnung von nur 0,2 ist bei dem Material gemäß dem genannten Vergleichsversuch die Folienstabilität nicht gewährleistet.

5

Tabelle 10 mit unpolarem (Null-) Polymer:

Beispiel	V17	V18	P28	P29	P30	P31	P32	P33
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Eltex KL 104	100	95	95	95	95	80	90	90
Nanofil 5		5						
PU-MB, Bsp. 5			5			20		
PU-MB, Bsp. 8				5				
PU-MB, Bsp.11					5			
PO-MB, Bsp.18							10	
PO-MB, Bsp.20								10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	2	18	25	25	22	33	30	28
Zugfestigkeit N/mm ²	31	23	24	31,5	26	21	25	30
Reißdehnung m/m	16	10	12	15	14	1,0	3,5	2,0

10 In Tabelle 10 ist mit Eltex KL 104 ein Polypropylen angegeben, wie es für den Spritzguß und das Extrudieren verwendet wird. Das ausgewogenste Eigenschaftsprofil lässt sich auch mit den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen bzw. Polymercompounds mit Zusammensetzungen gemäß den Versuchen P28 – P30 erreichen. Die Nichtlinearität ist daher auch hier zu beobachten.

15

Mit P30 wird demgegenüber ein herausragender Wert für den Schmelzindex erreicht, während die Reißdehnung hier ungünstiger ausfällt. Diese ist allerdings für

die genannte Verarbeitung nicht entscheidend. Die Reißdehnung wird bei Polypropylen grundsätzlich über die Extrusion selbst eingestellt.

- 5 Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß die unter Verwendung von Pulver- oder Polymer-Masterbatchen hergestellte Polymere, Polymerzusammensetzungen bzw. Compounds wesentliche Vorteile gegenüber den im Stand der Technik bisher bekannten, nur mit Nanoclays als Füllstoffen hergestellten Polymeren, Polymerzusammensetzungen bzw. Compounds aufweisen. Sie lassen sich besser verarbeiten,
- 10 sind im wesentlichen staubfrei und zeigen ein relativ hohes Schüttgewicht (unverdichtet).

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch, der ein
5 Nanoclay aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial aufweist,
das mit einem pre-exfolierenden Additiv oder einer Additivmischung mo-
difiziert worden ist.
2. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach An-
10 spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Nanoclay eine mitt-
lere Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt 0,1 bis 100 µm, be-
sonders bevorzugt von 1 bis 15 µm und ganz besonders bevorzugt von 2
bis 10 µm aufweist.
- 15 3. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach An-
spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Nanoclay
gemahlene Nanoclay umfaßt.
4. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach einem
20 der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische
Schichtmaterial ausgewählt ist aus natürlichen oder synthetischen Schicht-
silikaten.
5. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach einem
25 der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv oder die
Additivmischung ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten oder unge-
sättigten Fettsäuren und ihrer Salze, der Fettsäurederivate, der Polymer-
fettsäuren, der Siloxanderivate, oder deren Mischungen.
- 30 6. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach An-
spruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure oder Fettsäurederiva-
te ausgewählt sind aus Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen.

7. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurederivate ausgewählt sind aus hydrogenierten Derivaten, Alkoholderivaten, Aminderivaten, oder deren Mischungen.
- 5
8. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Fettsäuren die mono- oder polyungesättigten Hydroxyfettsäuren umfassen.
- 10
9. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurederivate ausgewählt sind aus der Gruppe der polymeren Fettsäuren, der Ketofettsäuren, der Fettsäurealkyloxazoline und Fettsäurealkylbisoxazoline, oder deren Mischungen.
- 15
10. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Siloxanderivate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oligoalkylsiloxanen, Polydialkylsiloxanen, Polyalkylarylsiloxanen, Polydiarylsiloxanen, oder deren Mischungen.
- 20
11. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch mit zumindest einer reaktiven Gruppe funktionalisierte Siloxanderivate.
- 25
12. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv oder die Additivmischung ausgewählt aus der Gruppe der Ethylen-Propylen-Copolymere (EPM), der Ethylen-Propylen-Terpolymere (EPDM), der thermoplastischen Elastomere, der Haftvermittler, der Vernetzungsmittel, oder deren Mischungen.
- 30

13. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht von EPM und/oder EPDM von weniger als 20.000.
- 5
14. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 12 oder 13, gekennzeichnet durch ein Verhältnis von Ethylen zu Propylen in EPM und/oder EPDM von 40 : 60 bis 60 : 40.
- 10 15. Zusammensetzung, insbesondere pulverförmiger oder granulärer Masterbatch in Form einer im wesentlichen homogenen Mischung des pre-exfoliierten Nanoclays gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 mit einem Polymerpulver.
- 15 16. Zusammensetzung, insbesondere Polymer-Masterbatch, Die (der) durch Compoundierung des pulverförmigen Masterbatches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einem vorherbestimmten Trägerpolymer erhalten worden ist.
- 20 17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das vorherbestimmte Trägerpolymer ausgewählt ist aus Polyethylen-Ethylenvinylacetat-Copolymer (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymer (EEA), Ethylenmethylacrylat-Copolymer (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymer (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierten
- 25 Derivaten, Ionomeren, Styrol-Elastomer-Systemen, Ether-Ester-Blockcopolymeren, Polyether-Polyamid-Block-Copolymeren (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastischen Polyurethanelastomeren, thermoplastischem Siliconkautschuk, oder deren Mischungen.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch einen Anteil des Trägerpolymers von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%.
- 5 19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18 in Granulatform.
20. Verwendung der Zusammensetzung, insbesondere des Pulver-Masterbatches nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder des Polymer-Masterbatches nach einem der Ansprüche 16 bis 19 als Füllstoff in Polymeren oder Polymerzusammensetzungen.
- 10
21. Verwendung der Zusammensetzung, insbesondere des Pulver-Masterbatches nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder des Polymer-Masterbatch nach einem der Ansprüche 16 bis 19 in Füllstoff-Systemen für Polymere oder Polymerzusammensetzungen.
- 15
22. Verwendung nach Anspruch 21 in Kombination mit einem flammhemmenden Füllstoff.
- 20 23. Verwendung nach Anspruch 22, gekennzeichnet durch einen halogenfreien Füllstoff.
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der halogenfreie flammhemmende Füllstoff ausgewählt ist aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxihydrat (Böhmit), Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Brucit, Magnesiumcarbonat, Hydromagnesit, Huntit, Bauxit, Calciumcarbonat, Talk, Glaspulver, Melaminisocyanuraten, deren Derivaten und Zubereitungen, Boraten, Stannaten und Hydroxystannaten, Phosphaten, oder deren Mischungen.
- 25

25. Verwendung nach Anspruch 20 als Füllstoff in Polyolefinen und deren Mischungen, technischen Kunststoffen und deren Mischungen sowie Legierungen.
- 5 25. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 für Elastomere und Duroplaste.
26. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 25, gekennzeichnet durch einen Anteil des pre-exfoliierten Nanoclays von 0,1 - 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 15 Gew.%, in dem fertigen Polymer oder der Polymerzusammensetzung.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
/EP2004/000071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/04 C08K9/06 C08K3/34 C01B33/44 C09K21/14

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)
IPC 7 C08K C01B C09K

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)
CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 090 954 A (RHEOX INC) 11 April 2001 (2001-04-11) page 8, line 9-21,48,49, paragraphs 37,38,61,68-70; claims; examples; table 1 ---	1-9, 16-27
X	US 6 380 295 B1 (ROSS MARK ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) column 7, line 65 -column 9, line 55; claims; examples; tables ---	1-27
X	DE 31 45 452 A (NL INDUSTRIES INC) 24 June 1982 (1982-06-24) page 24, paragraph 3; examples 20-23,38-43,55-58,76-78 page 21 page 18, paragraph 4 page 18, paragraph 6 page 20, paragraph 5 ---	1-8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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 3 June 2004	Date of mailing of the international search report 28/06/2004
--	--

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 Lohner, P
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP2004/000071

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>ISHIDA H., CAMPBELL S., BLACKWELL J.: "General Approach to Nanocomposite Preparation" CHEM. MATER., vol. 12, 2000, pages 1260-1267, XP002283069 Zusammenfassung page 1261, right-hand column -page 1262, left-hand column; tables 1,2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-5,10, 11,15, 16, 18-21, 25-27</p>
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1997 LAUS, MICHELE ET AL: "New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-b- butadiene) copolymers" retrieved from STN Database accession no. 128:23868 XP002283070 abstract & JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH CODEN: JMREEE; ISSN: 0884-2914, vol. 12, no. 11, 1997 - 3134, page 3139</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-4,12, 16-21, 26,27</p>
X	<p>WO 93/04118 A (ALLIED SIGNAL INC) 4 March 1993 (1993-03-04)</p> <p>page 5, line 14 - line 19 page 8, line 35 -page 9, line 5 page 11, line 30 -page 12, line 1 page 14, line 18 -page 15, line 6; examples 7,8</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-4,12, 16, 18-21, 25-27</p>
X	<p>DE 199 21 472 A (KABELWERK EUPEN AG EUPEN ; SUED CHEMIE AG (DE)) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-4, 16-27</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000071

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1090954	A	11-04-2001	US 6610770 B1 26-08-2003
			CA 2311644 A1 04-04-2001
			EP 1090954 A1 11-04-2001
US 6380295	B1	30-04-2002	CA 2255488 A1 22-10-1999
			EP 0952187 A1 27-10-1999
			JP 2000026655 A 25-01-2000
			US 2004087700 A1 06-05-2004
DE 3145452	A	24-06-1982	US 4412018 A 25-10-1983
			US 4434075 A 28-02-1984
			AU 542170 B2 07-02-1985
			AU 7751581 A 27-05-1982
			BE 891142 A1 16-03-1982
			BR 8107422 A 10-08-1982
			CA 1166264 A1 24-04-1984
			DE 3145423 A1 29-07-1982
			DE 3145449 A1 29-07-1982
			DE 3145452 A1 24-06-1982
			DE 3145456 A1 29-07-1982
			DE 3145457 A1 09-09-1982
			DE 3145462 A1 16-06-1982
			DE 3145475 A1 16-06-1982
			DK 506681 A 18-05-1982
			FI 813616 A ,B, 18-05-1982
			FR 2495171 A1 04-06-1982
			GB 2088932 A ,B 16-06-1982
			GB 2092609 A ,B 18-08-1982
			GB 2090584 A ,B 14-07-1982
			GB 2152109 A ,B 31-07-1985
			GR 76347 A1 06-08-1984
			IE 52976 B1 27-04-1988
			IT 1194108 B 14-09-1988
			JP 1701376 C 14-10-1992
			JP 3057955 B 03-09-1991
			JP 57111371 A 10-07-1982
			LU 83758 A1 14-04-1982
			MX 161745 A 20-12-1990
			NL 8105184 A ,B, 16-06-1982
			NO 813865 A ,B, 18-05-1982
			SE 458768 B 08-05-1989
	SE 8106792 A 18-05-1982		
	US 4410364 A 18-10-1983		
	ZA 8107904 A 27-10-1982		
	AU 545724 B2 25-07-1985		
	AU 7751781 A 28-04-1983		
	BE 891144 A1 16-03-1982		
	BR 8107423 A 24-05-1983		
	CA 1173055 A1 21-08-1984		
	CH 650228 A5 15-07-1985		
	DK 506881 A 20-04-1983		
	FR 2514775 A1 22-04-1983		
	GB 2107693 A ,B 05-05-1983		
	GR 76348 A1 06-08-1984		
	IE 52430 B1 28-10-1987		
	IT 1194107 B 14-09-1988		
	JP 1636000 C 31-01-1992		
	JP 2049774 B 31-10-1990		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
/EP2004/000071

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3145452	A		JP 58067338 A	21-04-1983
WO 9304118	A	04-03-1993	AT 159270 T	15-11-1997
			CA 2115255 A1	04-03-1993
			DE 69222773 D1	20-11-1997
			DE 69222773 T2	12-02-1998
			EP 0598836 A1	01-06-1994
			JP 2674720 B2	12-11-1997
			JP 6504810 T	02-06-1994
			WO 9304117 A1	04-03-1993
			WO 9304118 A1	04-03-1993
			US 5747560 A	05-05-1998
DE 19921472	A	16-11-2000	DE 19921472 A1	16-11-2000
			CA 2402880 A1	16-11-2000
			WO 0068312 A1	16-11-2000
			EP 1183306 A1	06-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
/EP2004/000071

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K9/04 C08K9/06 C08K3/34 C01B33/44 C09K21/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C01B C09K

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)
CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 090 954 A (RHEOX INC) 11. April 2001 (2001-04-11) Seite 8, Zeile 9-21,48,49, Absätze 37,38,61,68-70; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1	1-9, 16-27
X	US 6 380 295 B1 (ROSS MARK ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) Spalte 7, Zeile 65 -Spalte 9, Zeile 55; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-27

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. Juni 2004	28/06/2004

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 Lohner, P
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 31 45 452 A (NL INDUSTRIES INC) 24. Juni 1982 (1982-06-24) Seite 24, Absatz 3; Beispiele 20-23, 38-43, 55-58, 76-78 Seite 21 Seite 18, Absatz 4 Seite 18, Absatz 6 Seite 20, Absatz 5 ---	1-8
X	ISHIDA H., CAMPBELL S., BLACKWELL J.: "General Approach to Nanocomposite Preparation" CHEM. MATER., Bd. 12, 2000, Seiten 1260-1267, XP002283069 Zusammenfassung Seite 1261, rechte Spalte -Seite 1262, linke Spalte; Tabellen 1,2 ---	1-5,10, 11,15, 16, 18-21, 25-27
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1997 LAUS, MICHELE ET AL: "New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-b- butadiene) copolymers" retrieved from STN Database accession no. 128:23868 XP002283070 Zusammenfassung & JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH CODEN: JMREEE; ISSN: 0884-2914, Bd. 12, Nr. 11, 1997 - 3134, Seite 3139 ---	1-4,12, 16-21, 26,27
X	WO 93/04118 A (ALLIED SIGNAL INC) 4. März 1993 (1993-03-04) Seite 5, Zeile 14 - Zeile 19 Seite 8, Zeile 35 -Seite 9, Zeile 5 Seite 11, Zeile 30 -Seite 12, Zeile 1 Seite 14, Zeile 18 -Seite 15, Zeile 6; Beispiele 7,8 ---	1-4,12, 16, 18-21, 25-27
X	DE 199 21 472 A (KABELWERK EUPEN AG EUPEN ; SUED CHEMIE AG (DE)) 16. November 2000 (2000-11-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4, 16-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/EP2004/000071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1090954	A	11-04-2001	US	6610770 B1	26-08-2003
			CA	2311644 A1	04-04-2001
			EP	1090954 A1	11-04-2001
US 6380295	B1	30-04-2002	CA	2255488 A1	22-10-1999
			EP	0952187 A1	27-10-1999
			JP	2000026655 A	25-01-2000
			US	2004087700 A1	06-05-2004
DE 3145452	A	24-06-1982	US	4412018 A	25-10-1983
			US	4434075 A	28-02-1984
			AU	542170 B2	07-02-1985
			AU	7751581 A	27-05-1982
			BE	891142 A1	16-03-1982
			BR	8107422 A	10-08-1982
			CA	1166264 A1	24-04-1984
			DE	3145423 A1	29-07-1982
			DE	3145449 A1	29-07-1982
			DE	3145452 A1	24-06-1982
			DE	3145456 A1	29-07-1982
			DE	3145457 A1	09-09-1982
			DE	3145462 A1	16-06-1982
			DE	3145475 A1	16-06-1982
			DK	506681 A	18-05-1982
			FI	813616 A ,B,	18-05-1982
			FR	2495171 A1	04-06-1982
			GB	2088932 A ,B	16-06-1982
			GB	2092609 A ,B	18-08-1982
			GB	2090584 A ,B	14-07-1982
			GB	2152109 A ,B	31-07-1985
			GR	76347 A1	06-08-1984
			IE	52976 B1	27-04-1988
			IT	1194108 B	14-09-1988
			JP	1701376 C	14-10-1992
			JP	3057955 B	03-09-1991
			JP	57111371 A	10-07-1982
			LU	83758 A1	14-04-1982
			MX	161745 A	20-12-1990
			NL	8105184 A ,B,	16-06-1982
			NO	813865 A ,B,	18-05-1982
			SE	458768 B	08-05-1989
			SE	8106792 A	18-05-1982
			US	4410364 A	18-10-1983
			ZA	8107904 A	27-10-1982
			AU	545724 B2	25-07-1985
			AU	7751781 A	28-04-1983
			BE	891144 A1	16-03-1982
			BR	8107423 A	24-05-1983
			CA	1173055 A1	21-08-1984
			CH	650228 A5	15-07-1985
			DK	506881 A	20-04-1983
FR	2514775 A1	22-04-1983			
GB	2107693 A ,B	05-05-1983			
GR	76348 A1	06-08-1984			
IE	52430 B1	28-10-1987			
IT	1194107 B	14-09-1988			
JP	1636000 C	31-01-1992			
JP	2049774 B	31-10-1990			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

/EP2004/000071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3145452	A		JP 58067338 A	21-04-1983
WO 9304118	A	04-03-1993	AT 159270 T	15-11-1997
			CA 2115255 A1	04-03-1993
			DE 69222773 D1	20-11-1997
			DE 69222773 T2	12-02-1998
			EP 0598836 A1	01-06-1994
			JP 2674720 B2	12-11-1997
			JP 6504810 T	02-06-1994
			WO 9304117 A1	04-03-1993
			WO 9304118 A1	04-03-1993
			US 5747560 A	05-05-1998
DE 19921472	A	16-11-2000	DE 19921472 A1	16-11-2000
			CA 2402880 A1	16-11-2000
			WO 0068312 A1	16-11-2000
			EP 1183306 A1	06-03-2002