



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 21 966 T2** 2007.12.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 357 144 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 21 966.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 009 125.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.12.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/40** (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**Borealis Polyolefine GmbH,
Schwechat-Mannswörth, AT**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(72) Erfinder:

**Schininger, Renate, A-1040 Linz, AT; Aumayr,
Günther, A-4232 Hagenberg, AT; Kastner, Erwin,
A-4040 Linz, AT**

(54) Bezeichnung: **Polypropylenzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Einleitung

[0001] Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzungen mit einem verbesserten Ausgleich von mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften. Genauer gesagt betrifft die Erfindung glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzungen mit einem verbesserten Ausgleich der Zugfestigkeit, der Steifheit, der Schlagfestigkeit und der Wärmeverformungsresistenz.

[0002] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind besonders geeignet für hoch beanspruchte Teile für industrielle Anwendungen im Automobilbereich und für elektrische Vorrichtungen.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Die Verstärkung von Polypropylen mit kurzen Glasfasern ist bereits seit einiger Zeit Stand der Technik. Größere Entwicklungen sind in den letzten Jahren jedoch selten geworden.

[0004] Das Eigenschaftsprofil dieser Verbindungen wird im wesentlichen durch das Basispolymer (hauptsächlich Polypropylenhomopolymer mit einer mittleren oder hohen Fließfähigkeit), durch den Gehalt an Glasfasern (üblicherweise 20 oder 30 Gew.-%) sowie die verwendeten Kupplungsreagenzien bestimmt.

[0005] Es war möglich, Eigenschaften wie E-Module von ungefähr 6.000 MPa und Wärmeverformungsresistenzen zu erzielen, welche deutlich größer waren als die von beispielsweise talkverstärkten Verbindungen. Hoch beanspruchte Teile, beispielsweise unter der Motorhaube, benötigen sowohl hohe Steifigkeit bei erhöhter Temperatur als auch gutes Schlagfestigkeitsverhalten.

[0006] Diese Bedingungen konnten mit Standard-kurzfaserverstärktem Polypropylen bislang nicht erreicht werden. Diese Teile wurden bislang daher aus anderen technischen Polymerverbindungen hergestellt, beispielsweise aus glasfaserverstärktem Polyamid.

[0007] Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polypropylenen, welche durch die Glasfaserverstärkung erreicht wird, umfasst im wesentlichen hohe Zugfestigkeit und höhere Wärmeverformungsempfindlichkeit. Die Glasfaserverstärkung hat jedoch den Nachteil, dass diese Verbindungen sehr brüchig sind und keine befriedigende Schlagfestigkeit haben.

[0008] Um die Schlagfestigkeit zu verbessern, ist es möglich, hochschlagfeste Elastomere zuzusetzen. Dieses jedoch hat den Nachteil, dass die Steifigkeit und Wärmeverformungstemperatur drastisch herabgesetzt wird.

[0009] Typische kommerziell erhältliche glasfaserverstärkte Polypropylenverbindungen basieren auf Polypropylenhomo- oder Polypropylen-Ethylen-Copolymeren mit einer Schmelzflussrate (230°C/2,16 kg) der Matrix von 2 bis 50 g/10 min, sie umfassen von 10 bis 50 Gew.-% aus geschnittenen Glasfasern mit einem Durchmesser von 13 bis 14 µm mit einer Anfangslänge vor dem Vermischen von 3 bis 4,5 mm und einer Polypropylenkompatiblen Größe, und sie umfassen ein Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen als Kupplungsreagenz.

[0010] Die mechanischen Eigenschaften dieser Verbindungen hängen von den mechanischen Eigenschaften des Basispolymers, der Glasfaserlänge, der Mischungstechnologie, der Kupplungsstärke zwischen den Fasern und der Matrix und von dem Gehalt an Glasfasern ab.

[0011] Typische Werte für mechanische und thermomechanische Eigenschaften sind: Zugstärke gemäß ISO 527 von 70 bis 100 MPa, ungekerbte Schlagfestigkeit gemäß ISO 179 von 20 bis 50 kJ/m², absorbierte Energie im Durchdringungstest gemäß DIN 53443/T2 von 1 bis 5 J/mm und die Wärmeverformungstemperatur gemäß ISO 75 A von 120 bis 150°C.

[0012] WO 00/71338 offenbart ein coextrudiertes Blatt, welches eine Schicht, enthaltend Polypropylenpolymere, umfasst.

[0013] US 4,603,153 offenbart eine glasfaserverstärkte Harzzusammensetzung.

[0014] US 5,082,889 offenbart eine verstärkte Polypropylenzusammensetzung.

Aufgabe der Erfindung

[0015] Es ist die erfindungsgemäße Aufgabe, glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzungen mit einem verbesserten Ausgleich der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, d.h. einen verbesserten Ausgleich der Zugfestigkeit, Steifigkeit, Schlagfestigkeit und Wärmeverformungsresistenz.

[0016] Es ist eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe, Gegenstände zur Verfügung zu stellen, hergestellt aus diesen glasfaserverstärkten Polypropylenzusammensetzungen, besonders für Anwendungen im Automobilbereich und elektrische Vorrichtungen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0017] Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde gelöst durch zur Verfügung stellen von glasfaserverstärkten Propylenzusammensetzungen, umfassend hochkristalline niedrigviskose Propylenhomo- oder Copolymere und hochkristalline hochviskose Propylen-Ethylen-Copolymere, wie in Anspruch 1 definiert. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 2 bis 7 definiert. Weiterhin stellt die Erfindung die Verwendung gemäß Anspruch 8 zur Verfügung.

[0018] Die Erfindung betrifft deshalb glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzungen mit einem verbesserten Ausgleich der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften, welche besteht aus

- a) 30 bis 92 Gew.-% einer Komponente A, welche ein Polypropylenhomopolymer mit einer Isotaktizität von $\geq 96\%$ und/oder ein Propylencopolymer ist, welches bis zu 10 Gew.-% von einem oder mehreren C_4 - C_8 α -Olefinen und/oder Ethylen mit einer Isotaktizität der Propylenhomopolymermatrix von $\geq 96\%$ umfasst, worin Komponente A eine Schmelzflussrate von ≥ 10 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg hat,
- b) 3 bis 35 Gew.-% einer Komponente B, welche ein heterophasisches Propylen/Ethylencopolymer mit bis zu 10 Gew.-% Ethylen mit einer Isotaktizität der Propylenhomopolymermatrix von $\geq 96\%$ ist, worin Komponente B eine Schmelzflussrate von 0,1 bis 2,0 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg hat, und
- c) 5 bis 50 Gew.-% aus verstärkenden Glasfasern, und 0 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, eines Verträglichkeitsvermittlers und Zusätzen in einer Menge von jeweils 0 bis weniger als 2 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0019] Komponente A ist ein Propylenhomopolymer und/oder ein Propylencopolymer, welches bis zu 10 Gew.-% von einem oder mehreren C_4 - C_8 α -Olefinen und/oder Ethylen umfasst, worin die Komponente A eine Schmelzflussrate von ≥ 10 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg und eine Isotaktizität des Homopolymers, oder, im Fall eines Copolymers, der Homopolymermatrix von $\geq 96\%$ hat.

[0020] Komponente A ist ein hochkristallines (Isotaktizität $\geq 96\%$) und niedrigviskoses (Schmelzflussrate ≥ 10 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg) Propylenhomopolymer oder Propylencopolymer oder Mischungen davon. Im Fall, dass die Komponente A ein Propylencopolymer umfasst, ist sie bevorzugt ein heterophasisches Copolymer.

[0021] Das Polymer der Komponente A kann durch ein einstufiges oder mehrstufiges Polymerisationsverfahren aus Propylen oder Propylen und α -Olefin und/oder Ethylen hergestellt werden, beispielsweise Bulkpolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Aufschlemmpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Kombinationen davon, unter Verwendung von konventionellen Katalysatoren. Diese Verfahren sind dem Fachmann bereits bekannt.

[0022] Ein bevorzugtes Verfahren ist eine Kombination aus (einem) Bulk aufschlemm-Schleifenreaktor(en) und (einem) Gasphasenreaktor(en). Das Homo- oder Matrixpolymer kann entweder im Schleifenreaktor oder in einer Kombination aus Schleifen- und Gasphasenreaktor hergestellt werden. Das auf diese Art hergestellte Polymer wird in den anderen Reaktor transferiert, und der Propylen/ α -Olefin gummi wird polymerisiert. Bevorzugt wird dieser Polymerisationsschritt in einer Gasphasenpolymerisation durchgeführt.

[0023] Ein geeigneter Katalysator für die Polymerisation des heterophasischen Copolymers ist jeder stereospezifische Katalysator für die Propylenpolymerisation, welcher in der Lage ist, Propylen und Copolymere bei

einer Temperatur von 40 bis 110°C und bei einem Druck von 10 bis 100 bar zu polymerisieren. Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie Metallocen-Katalysatoren sind geeignete Katalysatoren.

[0024] Dem Fachmann sind die verschiedenen Möglichkeiten, Propylenhomo- und Copolymere zu produzieren, bekannt, und er wird einfach herausfinden, welches Verfahren geeignet ist, um die entsprechenden erfindungsgemäßen Polymere herzustellen.

[0025] Komponente A hat eine Schmelzflussrate von > 10 g/10 min, bevorzugt von 15 bis 50 g/10 min, noch bevorzugter von 15 bis 30 g/10 min, und am meisten bevorzugt 18 bis 25 g/10 min bei 230°C/2,16 kg. Die Isotaktizität eines Polymers der Komponente A ist $\geq 96\%$, bevorzugt $\geq 97\%$ und noch bevorzugter $\geq 98\%$. Höhere Werte für die Isotaktizität sind ein Anzeichen für einen höheren Grad der Kristallinität. In diesem Dokument, sofern nicht anderweitig angegeben, ist die Isotaktizität eines Copolymers die Isotaktizität der Homopolymermatrix des Copolymers.

[0026] Ein Copolymer, aus dem die Komponente A teilweise oder ganz besteht, hat ein Comonomergehalt von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, und noch bevorzugter bis zu 3 Gew.-%.

[0027] Die bevorzugten Polymere für die Komponente A sind Propylenhomopolymere und Propylencopolymere, welche, im Fall von Copolymeren, bevorzugt heterophasische Copolymere sind. Diese bevorzugten Polymere für die Komponente A sind Polymere, welche einen hohen Grad an Steifigkeit haben, welche mit der Kristallinität korreliert und somit mit der Isotaktizität.

[0028] Komponente B ist ein heterophasisches Propylen/Ethylencopolymer mit bis zu 10 Gew.-% Ethylen und einer Isotaktizität von $\geq 96\%$, wobei die zweite Komponente B eine Schmelzflussrate von 0,1 bis 2,0 g/10 min bei 230°C/216 g hat.

[0029] Komponente B ist ein hochkristallines (Isotaktizität $\geq 96\%$) und hochviskoses (Schmelzflussrate = 0,1 bis 2,0 g/10 min bei 230°C/2,16 kg) Propylencopolymer mit einem erheblichen Comonomergehalt (Ethylengehalt bis zu 10 Gew.-%).

[0030] Das Polymer der Komponente B kann mit jedem Verfahren hergestellt werden, welches dazu geeignet ist, ein heterophasisches Copolymer der Komponente A herzustellen.

[0031] Komponente B hat eine Schmelzflussrate von 0,1 bis 2,0 g/10 min, bevorzugt 0,1 bis 1,0 g/10 min und noch bevorzugter 0,2 bis 0,8 g/10 min bei 230°C/2,16 kg.

[0032] Die Isotaktizität des Polymers der Komponente B ist $\geq 96\%$, bevorzugt $\geq 97\%$, und noch bevorzugter $\geq 98\%$.

[0033] Das Copolymer der Komponente B hat ein Ethylengehalt von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 7 Gew.-% und noch bevorzugter von 2 bis 6 Gew.-%.

[0034] Komponente B ist in der erfindungsgemäßen Polypropylenzusammensetzung in einer Menge von 3 bis 35 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%.

[0035] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen von 5 bis 50 Gew.-% an verstärkenden Glasfasern, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%.

[0036] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen üblicherweise weiterhin einen Verträglichkeitsvermittler, welcher notwendig ist, um die Mischbarkeit und die Dispersibilität der polaren Glasfasern in der unpolaren Polypropylenmatrix zu verbessern. Während die Erfindung nicht auf einem bestimmten Typ an Verträglichkeitsvermittler beschränkt ist und daher jede Art von Verbindung verwendet werden kann, welche geeignet ist, die oben genannte Bedingung zu erfüllen, ist ein Maleinsäureanhydrid gefropftetes Propylenhomo- oder Propylen/Ethylen-Blockcopolymer bevorzugt. Dieser Typ von Verträglichkeitsvermittler reagiert chemisch mit Aminosilanen nach dem Klassieren der Glasfasern. Der Verträglichkeitsvermittler kann in einem Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

[0037] Gemäß einer erfindungsgemäß vorteilhaften Ausgestaltungsform sind die verstärkenden Glasfasern hauptsächlich aus Glasfasern mit einem Faserdurchmesser von ungefähr 10 bis 15 μm zusammengesetzt.

[0038] Sehr gute mechanische Eigenschaften, besonders eine weiter verbesserte Schlagfestigkeit, kann mit Glasfasern mit einem eher kleinen Durchmesser erreicht werden, während die anderen relevanten Eigenschaften, vor allem die Wärmeverformungsresistenz, erhalten bleiben.

[0039] Auf Grund der hervorragenden mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind sie perfekt geeignet, um Artikel herzustellen, welche einen verbesserten Ausgleich an mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften für Anwendungen im Automobilbereich und elektrische Vorrichtungen haben.

[0040] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin konventionelle Zusätze umfassen, beispielsweise Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, antistatische Mittel, Formablösemittel, Füllstoffe usw. Diese Additive können jeweils mit weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten sein.

[0041] Beispiele solcher konventioneller Additive beinhalten Irganox 1010, Irganox B 225 und Irgafos 168 (kommerziell erhältliche Stabilisatoren von Ciba Specialty Chemicals), Kalziumstearat und synthetisches Hydrotalcit (beispielsweise DHT-4A von Kyowa Chemical Industry) und 1,2:3,4-Diethylenbenzylidensorbitol – EBDS (beispielsweise NC-4 von Mitsui Toatsu und 1,3:2,4 Bis(3,4-Dimethylbenzyliden)sorbitol – DMBDS (beispielsweise Millad 3988 von Milliken Chemicals).

[0042] Die erfindungsgemäße Polyolefinzusammensetzungen werden hergestellt durch Mischen der Polymere der Komponente A mit denen der Komponente B und Glasfasern, sowie Zusätzen von konventionellen Additiven und/oder Stabilisatoren und/oder Füllstoffen.

[0043] Bevorzugt wird das Mischen durchgeführt durch Schmelzvermischen in einem Extruder oder einer anderen Schmelzvermischungseinheit, bevorzugt in einem Zwillingschraubenextruder, üblicherweise gefolgt durch Pelletisierung.

[0044] Die Komponenten können als solche schmelzvermischt werden, oder es kann Schmelzvermischen in Gegenwart einer Peroxydkomponente durchgeführt werden, um die Schmelzflussrate der Zusammensetzung zu erhöhen. Dann wird das Peroxyd, bevorzugt ein organisches Peroxyd, welches geeignet ist, das Polypropylen abzubauen, zu der Mischungseinheit zusammen mit den Komponenten A und B gegeben, oder das Peroxyd kann separat in die Schmelzvermischungseinheit gegeben werden. Alternativ können entweder die Komponente A oder die Komponente B abgebaut werden, bevor sie mit der anderen Komponente und den Additiven schmelzvermischt werden.

Messungsmethoden

Isotaktizität

[0045] Die Isotaktizität wird durch FTIR-Messung bestimmt und berechnet als Peakverhältnis A_{998}/A_{973} (beschrieben in T. Sundell, H. Fagerholm und H. Crozier, Isotacticity determination of polypropylene using FT-Raman spectroscopy, Polymer 37, 1996, 3227-31).

Schmelzflussrate

[0046] Die Schmelzflussraten werden bei einer Belastung von 2,16 kg bei 230°C gemessen.

[0047] Die Schmelzflussrate ist die Menge an Polymer in Gramm, welche die Testvorrichtung, standardisiert auf ISO 1133, innerhalb von 10 Minuten bei einer Temperatur von 230°C unter einer Belastung von 2,16 kg extrudiert.

Schlagfestigkeit

[0048] Die Kerbschlagfestigkeit (notched impact strength, NIS) wurde gemäß ISO 179/1eA bei 23°C unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (80 × 10 × 4 mm) bestimmt.

[0049] Die Nichtkerb-Schlagfestigkeit (unnotched impact strength, IS) wurde gemäß ISO 179/1eU bei 23°C unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (80 × 10 × 4 mm) bestimmt.

Biegemodul

[0050] Bestimmt gemäß ISO 178 unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (80 × 10 × 4 mm).

Zugmodul

[0051] Das Zugmodul wurde gemäß ISO 527 unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie in EN ISO 1873-2 beschrieben, (170 × 10 × 4 mm) bestimmt.

Zugstärke

[0052] Die Zugstärke wurde gemäß ISO 527 unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (170 × 10 × 4 mm), bestimmt.

Absorbierte Energie (AE)-biaxialer Aufpralltest

[0053] Der biaxiale Aufpralltest zur Bestimmung der absorbierten Energie wurde gemäß ISO 6603-2 unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (60 × 60 × 3 mm), durchgeführt.

Wärmeverformungstemperatur

[0054] Die Wärmeverformungstemperatur (heat distortion temperature, HDT) wurde gemäß ISO 75 A unter Verwendung von Spritzguß-Testteilen, wie beschrieben in EN ISO 1873-2 (80 × 10 × 4 mm), bestimmt.

Beispiele

[0055] Die folgenden Basispolymermaterialien, deren Charakteristika in Tabelle 1 gegeben sind, wurden verwendet, um die erfindungsgemäßen Beispiele sowie die Vergleichsbeispiele herzustellen.

Tabelle 1

	Polymer	Schmelz- flussrate [g/10 min]	Biegemod. [MPa]	IS [kJ/m²]	NIS [kJ/m²]	C2 [Gew.-%]	Isotaktizität
	Polymer 1	20	2.000	80	2	-	0,979
Komponente A	Polymer 2	20	1.300	130	3	-	0,942
	Polymer 3	20	2.000	90	2,5	-	0,979
Komponente B2	Polymer 4	0,3	1.100	kB	60	8,3	0,947
	Polymer 5	0,25	1.800	kB	60	4	0,965

kB: kein Bruch

[0056] Die Polymere wurden mit 2 Gew.-% Verträglichkeitsvermittler, 0,2 Gew.-% Glycerylmonostearat und 0,1 Gew.-% Irganox B 225 gemischt und anschließend mit den entsprechenden Mengen an Glasfasern in einem Labor Zwillingschraubenextruder Berstorff ZE 40 A 37 D kompondiert, mit einem Temperaturprofil 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220 sowie einer Schraubengeschwindigkeit von 300 Umdrehungen pro Minute.

[0057] Es wurden Glasfasern von Owens Coming (GF OCF CS 144) verwendet (geschnitten auf eine Ausgangslänge von ungefähr 4 mm).

[0058] Als Verträglichkeitsvermittler wurde Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Ethylen/Propylenblockcopolymer mit einer Schmelzflussrate von 35 g/10 min verwendet, welches 1,0 Gew.-% gepfropftes Maleinsäureanhydrid enthielt.

Tabelle 2

		C1	2	3	4	5	C8	C9
Polymer 1	[Gew.-%]	70	55	40	-	-	-	40
Polymer 2	[Gew.-%]	-	-	-	-	-	40	-
Polymer 3	[Gew.-%]	-	-	-	50	55	-	-
Polymer 4	[Gew.-%]	-	-	-	-	-	-	30
Polymer 5	[Gew.-%]	-	15	30	15	10	30	-
Glasfasern	[Gew.-%]	30	30	30	35	35	30	30
Schmelzflussrate (Zusammensetzung)	[g/10 min]	6,5	2,9	1,3	1,3	1,8	1,6	1,3
Zugmodul	[MPa]	7.050	6.970	6.690	7.910	8.420	6.440	6.400
Zugstärke	[MPa]	104,9	99,6	94,6	101,4	106,0	92,0	88,7
Biegemodul	[MPa]	6.070	6.150	6.880	6.610	6.940	5.570	5.630
IS	[kJ/m ²]	47,9	49,1	48,4	55,3	54,9	50,6	48,6
NIS	[kJ/m ²]	9,9	10,7	11,8	12,1	12,0	12,7	13,0
Absorbierte Energie	[J]	6,7	8,1	8,6	9,5	8,1	8,7	9,2
HDT	[°C]	151	147	144	148	150	142	141

[0059] Die Schmelzflussrate der Zusammensetzung ist die Schmelzflussrate der Zusammensetzung mit Glasfasern.

[0060] Spritzgussgeformte Teststreifen wurden aus glasfaserverstärkten Propylenzusammensetzungen hergestellt. Für den biaxialen Aufpralltest wurden spritzgussgeformte Testplatten (60 × 60 × 3 mm) hergestellt. Alle Testteile wurden mindestens 96 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, bevor deren mechanische und thermomechanischen Profile bestimmt wurden.

[0061] Um die Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für elektrische Vorrichtungen und Anwendungen im Automobilbereich zu demonstrieren, besonders in „unter der Motorhaube“ Situationen, wurde eine Zahl von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf ihre Ermüdungsbruchverhalten (fatigue crack growth, FCG) hin getestet.

[0062] Der allgemeine Hintergrund, die Methodik und die experimentellen Ergebnisse dieser Tests sind unten beschrieben:

[0063] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung eines CT-Typ Testteils

[0064] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung des Ermüdungsbruchverhaltens von Polymeren unter Ermüdungsbelastungen

[0065] [Fig. 3](#) zeigt die Frakturmechaniken des erfindungsgemäßen Beispiels 5, verglichen mit Glasfaser-verstärktem Polyamid PA6 und verglichen mit einem konventionellen Glasfaser-verstärkten Polypropylen (PP-GF30).

Generelle Grundlagen und Methodik der linearen elastischen Frakturmechaniken (Linear elastic fracture mechanics, LEFM)

[0066] Die Klassifizierung des Ermüdungsbruchverhalten von kurzen glasfaserverstärkten Polypropylengraden basiert auf einer linearen elastischen Frakturmechanikmethodik (LEFM). Die FCG-Tests wurden unter einer sinusförmigen Belastung bei einer Frequenz von 10 Hz und R-Verhältnissen ($F_{\min}/F_{\max}$) von 0,1 durchgeführt.

Allgemeiner Hintergrund

[0067] Gemäß den Konzepten der linearen elastischen Frakturmechanik (LEFM) wird die Wachstumsrate eines scharfen Bruchs in einem linear elastischen Material mit geringer Plastizität lediglich durch den entsprechenden Belastungsintensitätsfaktor K_I (der Index I steht für den Öffnungsmodus oder die reinen Stressbelastungsbedingungen), welche die lokalen Bruchstressspitzen und Belastungsfelder beschreiben [Kinloch, A.J. und Young, R.J. (1983). Fracture Behaviour of Polymers, Applied Science Publishers Ltd., Barking], beherrscht. Der Belastungsintensitätsfaktor K_I kann allgemein ausgedrückt werden als:

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y$$

worin σ die angelegte Belastung, a die Länge des Bruches und Y eine nichtdimensionale Korrekturfunktion mit Bezug auf den Bruch und die Komponentengeometrie sowie die Art der Belastung ist.

[0068] Unter Verwendung dieser Konzepte können FCG-Raten da/dN durch den Bereich des Belastungsintensitätsfaktors bei der Bruchspitze, $\Delta K_I = K_{I_{\max}} - K_{I_{\min}}$ [Hertzberg, R.W. und Manson, J.A. (1980) Fatigue of Engineering Polymers, Academic Press, New York] kontrolliert werden. Häufig zeigt sich über einen gewissen Bereich der Bruchwachstumsrate eine ausgedehnte lineare Sektion bei einem doppellogarithmischen Auftragen von verschiedenen Plastikwerkstoffen, was eine Kraftgesetzbeziehung der folgenden Form aufzeigt

$$\frac{da}{dN} = A \cdot K_I^m$$

worin A und m Konstanten sind, welche abhängig vom Material sowie von den Testvariablen wie Temperatur, Umfeld, Frequenz und Belastungsrate sind. Dieses Verhältnis ist jedoch nur zutreffend für einen Zwischenbereich der Bruchwachstumsraten. Wenn ein weiterer Bereich von da/dN betrachtet wird, können Abweichungen von diesem Kraftgesetz beobachtet werden, wie schematisch in [Fig. 2](#) illustriert. D.h., die Bruchwachstumsraten in Region I fallen stark auf verschwindend geringe Werte ab, wenn ΔK_I den Minimumwert erreicht, $\Delta K_{I_{th}}$, und sie steigen merklich in Region III an, wenn $\Delta K_{I_{\max}}$ die Bruchfestigkeit des Materials, K_{Ic} , erreicht, und das Bruchausweitung wird instabil.

[0069] Wie man [Fig. 2](#) entnehmen kann, ist es erwünscht, Materialien zu finden, deren Kurve im Diagramm von [Fig. 2](#) soweit rechts wie möglich liegt, d.h., worin die entsprechenden $\log \Delta K$ -Werte für einen gegebenen da/dN Wert so groß wie möglich ist.

[0070] Es ist weiter wünschenswert, Materialien zu finden, worin die Kurve der linearen Teile (d.h. Region II) so klein wie möglich ist, somit eine geringere Sensitivität für Bruchwachstum bei erhöhter Belastung anzeigend.

Experimenteller Teil

[0071] Für die FCG Tests wurden Teile mit einer Konfiguration vom Kompakttyp (C(T)) (siehe [Fig. 1](#)) mit einer Breite von 50 mm aus 4 mm dicken Spritzgussplatten hergestellt. Anrisse wurden in die Testteile vor den mechanischen Bruchexperimenten eingeführt, in dem eine kommerziell erhältliche frische Rasierklinge mit einer

nominalen Dicke von 0,1 mm bei Raumtemperatur in die V-förmige Kerbe gepresst wurde.

[0072] Die Tests zum Ermüdungsbruchwachstum wurden mit einer servohydraulischen geschlossenen Kreis-Testmaschine (Typ MTS 831) unter einer sinusförmigen Belastung bei einer Frequenz von 10 Hz und einem R-Verhältnis ($F_{\min}/F_{\max}$) von 0,1 durchgeführt. Bruchlängenwerte wurden unter Zuhilfenahme einer wandernden Mikroskopeinheit, ausgerüstet mit linear verschiebbaren Wandlern für Verschiebungsmessungen, aufgenommen.

[0073] Es kann [Fig. 3](#) entnommen werden, dass Beispiel 5, eine glasfaserverstärkte Propylenzusammensetzung (durchgehende Linie durch hohle Kreise) vergleichbar ist mit glasfaserverstärktem Polyamid (gestrichelte Linie durch hohle Kreise und ausgefüllte Quadrate), sowohl in Relation zu absoluten Belastungsniveaus als auch relativ zur Steigung der Linie. Verglichen damit ist ein konventionelles glasfaserverstärktes Polypropylen (die gestrichelte Linie durch die ausgefüllten Dreiecke), welches ein Propylenhomopolymer mit einer Isotaktizität von 94,0% ist, enthaltend 30 Gew.-% Glasfasern, mit einer Schmelzflussrate der Verbindung von 2,0 g/10 min.

Patentansprüche

1. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung mit einem verbesserten Ausgleich von mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften, welche besteht aus

- a) 30 bis 92 Gew.-% einer Komponente A, welche ein Propylenhomopolymer mit einer Isotaktizität von $\geq 96\%$ und/oder ein Propylencopolymer ist, welches bis zu 10 Gew.-% von einem oder mehreren C_4 - C_8 α -Olefinen und/oder Ethylen mit einer Isotaktizität der Propylenhomopolymermatrix von $\geq 96\%$ umfasst, worin Komponente A eine Schmelzflussrate von ≥ 10 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg hat,
- b) 3 bis 35 Gew.-% einer Komponente B, welches ein heterophasisches Propylen/Ethylencopolymer mit bis zu 10 Gew.-% Ethylen mit einer Isotaktizität der Propylenhomopolymermatrix von $\geq 96\%$ ist, worin Komponente B eine Schmelzflussrate von 0,1 bis 2,0 g/10 min bei $230^\circ\text{C}/2,16$ kg hat, und
- c) 5 bis 50 Gew.-% aus verstärkenden Glasfasern, und
- d) 0 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung, eines Verträglichkeitsvermittlers, und
- e) Zusätze in einer Menge von jeweils 0 bis weniger als 2 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

2. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch charakterisiert, dass Komponente A ein Propylenhomopolymer ist.

3. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch charakterisiert, dass Komponente A ein heterophasisches Propylencopolymer ist.

4. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch charakterisiert, dass Komponente B ein Polypropylen/Ethylencopolymer mit von 2 bis 6 Gew.-% Ethylen ist.

5. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch charakterisiert, dass die Polypropylenzusammensetzung eine Menge von 20 bis 40 Gew.-% an verstärkenden Glasfasern enthält.

6. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch charakterisiert, dass sie von 5 bis 15 Gew.-% der Komponente B enthält.

7. Glasfaserverstärkte Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch charakterisiert, dass die verstärkenden Glasfasern vor allem Glasfasern mit einem Faserdurchmesser von ungefähr 10 bis 15 μm umfassen.

8. Verwendung der glasfaserverstärkten Polypropylenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Gegenständen mit einem verbesserten Ausgleich von mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften für Anwendungen im Automobilbereich und für elektrische Vorrichtungen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

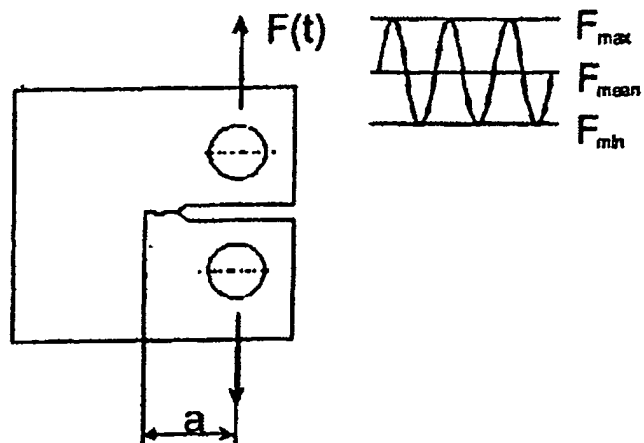


Fig. 2

