



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 904 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 K 5/10
C 08 L 23/06
C 08 L 23/12
C 08 K 13/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

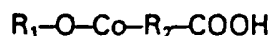
(21)	DD C 08 K / 261 444 8	(22)	30.03.84	(44)	13.06.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Jahn, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Gruber, Klaus, Dipl.-Chem.; Röser, Gertraud; Pieper, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Häußler, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Kupfer, Fritz, Dr. Dipl.-Ing.; Böttger, Reinhard; Hermann, Dietrich, Dipl.-Chem.; Broza, Peter, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Chemische Werke Buna, O - 4212 Schkopau, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Gefüllte Polyolefin-Formmassen				

(57) Die Erfindung betrifft Polyolefin-Formmassen mit anorganischen Füllstoffen, die mit Halbestern der allgemeinen Formel $R_1 - O - CO - R_2 - COOH$ modifiziert wurden. Die Einarbeitung dieser modifizierten Füllstoffe in Polyolefine ermöglicht die Herstellung von gefüllten Polyolefincompounds mit guten mechanischen Eigenschaften wie Härte, Dichte, Steifigkeit, Zähigkeit, Kerbschlagzugfestigkeit, Grenzbiegefestigkeit und E-Modul. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß dem anorganischen Füllstoff vorzugsweise bei einer Temperatur von 293–423 °K der Halbester in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Ma.-% zugesetzt wird.

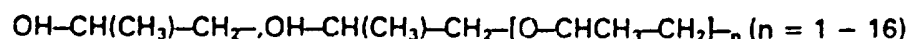
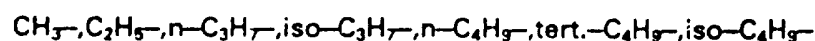


Erfindungsanspruch:

Gefüllte Polyolefin-Formmassen auf der Basis von Polyäthylen und/oder Polypropylen, die unter Verwendung bekannter anorganischer Füllstoffe, z. B. Kreide, Anhydrit oder Kaolin, hergestellt sind, mit verbesserter Kerbschlagzugzähigkeit, erhöhter Grenzbiegefestigkeit, guter Steifigkeit und verbessertem E-Modul, gekennzeichnet dadurch, daß die Polyolefin-Formmasse neben dem oder den bekannten Füllstoff(en) 0,1–10% einen oder mehrere Halbestere der allgemeinen Formel:



zugemischt enthält, wobei R_1 sein kann



$R_2 = -CH=CH-$ oder $-C_6H_4-$ ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft gefüllte Polyolefin-Formmassen auf Basis von Polyäthylen und/oder Polypropylen, die unter Verwendung bekannter anorganischer Füllstoffe, z. B. Kreide, Anhydrit oder Kaolin, hergestellt sind, mit verbesserter Kerbschlagzugzähigkeit, erhöhter Grenzbiegefestigkeit, guter Steifigkeit und verbessertem E-Modul.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, gefüllte Polyolefin-Formmassen herzustellen, indem man bei der Verarbeitung des Olefinpolymeren anorganische Füllstoffe, wie Kreide, Anhydrit oder Kaolin, die gegebenenfalls vorbehandelt sind und bestimmte Korngrößen aufweisen, zusetzt. Der Füllstoffzusatz führt dabei zu einer Verbesserung bestimmter Eigenschaften der Formmasse. Voraussetzung ist jedoch, daß der Füllstoff möglichst homogen in der Masse verteilt ist. Zur Verbesserung der Wirkung des Füllstoffes ist es bekannt, vor oder während der Verarbeitung Hilfsstoffe zuzusetzen, die die Verträglichkeit des Füllstoffes mit den Polymeren verbessern. So ist es bekannt, als Haftvermittler Silane, Titanate, oder gesättigte Carbonsäure zu verwenden. (US-PS 4 350 555, DE-OS 2 840 875)

Es ist auch bekannt, ungesättigte Carbonsäuren (DE-OS 2 747 927, DE-OS 2 523 434, DE-OS 2 458 822); Dicarbonsäuren (DD-WP 149 535); Carbonsäureester (DE-OS 2 646 965, US-PS 4 274 987); Dicarbonsäureanhydrid (US-PS 4 317 765), (DD-WP 149 535); Dicarbonsäurediester (DE-AS 2 305 444, DD-WP 141 427, DD-WP 149 077, DD-WP 200 429, US-PS 4 341 690) als Haftvermittler und zur Verbesserung der Verträglichkeit des Füllstoffes zu verwenden. Der Nachteil der genannten Systeme besteht darin, daß die so hergestellten Polyolefin-Formmassen ungenügende Werte im Bezug auf Zähigkeit, Kerbschlagzugfestigkeit und E-Modul aufweisen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von gefüllten Polyolefin-Formmassen mit verbesserter Kerbschlagzugfestigkeit, erhöhter Grenzbiegefestigkeit und höherem E-Modul.

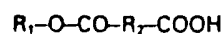
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird,

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gefüllte Polyolefin-Formmassen, die unter Verwendung bekannter Füllstoffe hergestellt werden, mit verbesserter Kerbschlagzugzähigkeit, erhöhter Grenzbiegefestigkeit und höherem E-Modul, bei guter Steifigkeit, durch Verwendung geeigneter Modifikatoren, zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die Polyolefin-Formmasse neben dem oder den bekannten Füllstoff(en) 0,1 bis 10,0% einen oder mehrere Halbestere der allgemeinen Formel:



zugemischt enthält, bei dem R_1 sein kann



CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{iso-C}_4\text{H}_9$, $\text{tert.-C}_4\text{H}_9$, $\text{OH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$,
 $\text{OH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-[O-CHCH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$ ($n = 1-16$); $\text{R}_2 = \text{-CH=CH-}$ oder $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ist.

Die Menge des Modifikators hängt von der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs, der Molekularstruktur und der Molekülgröße des Modifikators ab.

Der besondere Vorteil der Erfindung besteht darin, daß eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Kennwerte der Formmasse erreicht wird, ohne daß Hydroperoxide oder Peroxide zugesetzt werden müssen.

Die Einarbeitung des Füllstoffs in einer Menge bis zu 75% und des Modifikators kann auf den bekannten Verarbeitungsmaschinen für Olefinpolymere erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

40 Teile einer Schlämmerkide, mittlere Teilchengröße, $1,5\mu\text{m}$, BET-Oberfläche $2,3\text{m}^2/\text{g}$, werden in einem beheizbaren Planetenmischer bei 393°K und bei einer Rührerdrehzahl von $100\text{U}/\text{min}$ 15 Minuten getrocknet und bei den gleichen Temperatur- u. Rührbedingungen mit 0,80 Teilen Monobutylmaleinsäureester 20 Minuten vermischt.

Die so gecoatete Kreide wurde nach dem Abkühlen auf 323°K mit 59,20 Teilen eines pulverförmigen HD-Polyäthylens, welches durch eine Dichte von $0,955\text{g}/\text{cm}^3$ und einem Schmelzindex von $30\text{g}/10\text{min}$ (463°K ; 49N) charakterisiert ist, vermischt.

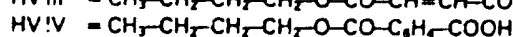
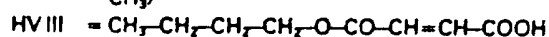
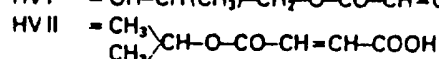
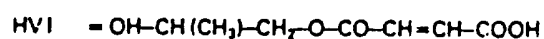
Die erhaltene Mischung wurde in einem Brabender-Plasticorder bei 443°K ($n = 50\text{U}/\text{min}$) 15 Minuten compoundiert. Aus dem erhaltenen Compound wurden nach dem Verpressen Mikroprüfkörper hergestellt, die Ergebnisse befinden sich in der folgenden Tabelle 1

Tabelle 1

	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Kerbschlagzugzähigkeit [kJ/m ²]
Compound gemäß Erfindung	1 580	28	13
Vergleichsprodukt HD-PE	690	27	8,0

Beispiel 2

Gemäß der im Beispiel 1 angegebenen Coatingsbedingungen von Kreide im Planetenmischer wurden die folgenden in der Tabelle 2 angegebenen Füllstoffe mit den Haftvermittlern (HV)



modifiziert und im Brabender-Plasticorder mit HD-PE bei 443°K (gemäß Beispiel 1) compoundiert.

Die an den entsprechenden Mikroprüfkörpern ermittelten charakteristischen Eigenschaften wurden in der Tabelle 2 angegeben.

Der Masseanteil Füllstoff + Haftvermittler betrug 40% bezogen auf den modifizierten Füllstoff-Polyolefin-Verbund.

Tabelle 2

System/HV-Konz.	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Kerbschlag- zugzähigkeit [kJ/m ²]
HD-PE ohne Füllstoff			
ohne Haftvermittler	690	27	8,0
HD-PE/Kreide + 2,5 % HV I	1 331	25,1	21,5
HD-PE/Kreide + 1,5 % HV II	1 425	27,8	16,9
HD-PE/Anhydrit + 2,0 % HV III	1 430	22,4	15,7
HD-PE/Kreide + 1,5 % HV IV	1 580	28,7	20,2
HD-PE/Kaolin + 1,4 % HV III	1 480	28,2	21,1
PP ohne Füllstoff u.			
ohne Haftvermittler	850	24,7	22,8
PP/Kreide + 2 % HV I	1 300	23,3	32,1

Beispiel 3

Kreide mit einer mittleren Teilchengröße von $1,5\mu\text{m}$ und einer BET-Oberfläche von $2,3\text{m}^2/\text{g}$, wird in einem beheizbaren Papenmeier-Mischer mit 25-l-Inhalt bei 393°K und bei einer Rührerdrehzahl von $750\text{U}/\text{min}$ 15 Minuten getrocknet und bei den gleichen Temperatur- und Rührbedingungen mit 1,4 Ma.-% Haftvermittler Monobutylmaleinsäureester 20 Minuten vermischt.



Die so gecoatete Kreide wurde nach dem Abkühlen auf 323°K mit pulverförmigem HD-Polyäthylen, welches durch eine Dichte in 0,955g/cm³ und einem Schmelzindex von 30g/10 min (463°K u. 49N) charakterisiert ist, in den folgenden Konzentrationen abgemischt.

Produkt B:	gecoatete Kreide	50 Ma.-%
	HD-PE	50 Ma.-%
Produkt C:	gecoatete Kreide	40 Ma.-%
	HD-PE	60 Ma.-%
Produkt D:	gecoatete Kreide	30 Ma.-%
	HD-PE	70 Ma.-%

Die erhaltenen Mischungen wurden auf einem Zweischnellenextruder (D = 53 mm, L/D-Verhältnis = 14) bei 80 U/min und Extruderwandtemperaturen von 453°K bis 473°K compoundingiert. Die granulierten und zu standardisierten Prüfkörpern gespritzten Produkte wurden gemäß TGL-Vorschriften untersucht.

In der Tabelle 3 sind die charakteristischen mechanischen Kennwerte angegeben.

Tabelle 3

Kennzahl	Produkt A [Vergleichs- produkt HD-PE]	Produkt B	Produkt C	Produkt D
Schlagbiegefestigkeit [kJ/m ²]	20 (x)	16,5	63,9	88,0
Kerbschlagzugzähigkeit [kJ/m ²]	16,9	17,5	20,9	23,5
Grenzbiegefestigkeit [MPa]	18,0	27,7	26,4	23,9
Zugfestigkeit [MPa]	24,5	18,4	24,9	25,1
Kugeldruckhärte [MPa]	39,8	54,3	49,0	46
E-Modul [MPa]	700	2 050	1 500	1 250

(x) = Proben sind nicht gebrochen

Beispiel 4

Es wurde eine Kreide gemäß Beispiel 3 mit 1,4 Ma.-% Monobutylmaleinsäureester gecoatet.

Die Compoundierung erfolgt auf einem Zweischnellenextruder (D = 53 mm, L/D-Verhältnis = 42) in der Form, daß granuliertes HD-Polyäthylen und die gecoatete Kreide auf zwei getrennten Dosierinnen im Verhältnis 40 Ma.-% gecoatete Kreide und 60 Ma.-% HD-PE-Granulat dem Extruder kontinuierlich zugeführt wurden.

Die Wandtemperaturen des Extruders betrugen 446 bis 465°K, die Drehzahl der Schnecken 200 U/min und der Produktdurchsatz ergab sich zu 29,2 kg/h.

Das granulierten Produkt E wurde gemäß TGL-Vorschriften untersucht. In der Tabelle 4 sind die charakteristischen Kennwerte angegeben.

Tabelle 4

Kennzahl	Vergleichsprodukt HD-Polyäthylen	Produkt E
Schlagbiegefestigkeit [kJ/m ²]	20 (x)	20 (x)
Kerbschlagzugzähigkeit [kJ/m ²]	16,9	26,9
Grenzbiegefestigkeit [MPa]	18,0	25,0
Zugfestigkeit [MPa]	24,5	26,3
E-Modul [MPa]	700	1 500

(x) alle 20 verwendeten Prüfkörper sind nicht gebrochen

