

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

214 851

Int.Cl.³

3(51)

C 08 L 45/00

C 08 L 23/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L/ 2502 553

(22) 27.04.83

(44) 24.10.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP: LEUNA, DD
(72) BUEHLER, KONRAD, DR. DIPL.-CHEM.; GRUBER, KLAUS, DIPL.-CHEM.; HOFMANN, ULLRICH, DIPL.-CHEM.;
HOFFMANN, GUNTER, DIPL.-CHEM., DD;
WURBS, ADOLF, DIPL.-CHEM.; KOINZER, JUERGEN-PETER, DIPL.-CHEM.; PUTZER, BIRGIT;
MAEDEBACH, KARL-HEINZ, DR. DIPL.-CHEM., DD;

(54) SCHLAGZÄHE POLYMERKOMBINATIONEN

(57) Es sollen schlagzähe Polymerkombinationen verbesserter Verarbeitbarkeit auf Basis von Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und Elasten entwickelt werden. Diese Anforderungen werden durch Polymerkombinationen aus 60 bis 95% Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, 2,5 bis 40% eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten vinylesterhaltigen Olefinkopolymers, 0,1 bis 10% eines modifizierten Polyolefinwachses und gegebenenfalls 0,05 bis 20% eines Ko-, Ter- oder Pfropfkopolymers auf Basis Maleinsäureanhydrid erfüllt.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

LP 82147

Titel der Erfindung

Schlagzähe Polymerkombinationen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Polymerkombinationen aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, elastomeren Olefinkopolymeren und Vernetzern für den Einsatz in der Feinwerktechnik, im Behälterbau und der Elektrotechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Norbornen-Ethylen-Kopolymere sprödharte Thermoplaste darstellen (US-PS 2799668, GB-PS 777414, DD-PS 109224).

Einem Einsatz dieser Kopolymeren sind daher bei Anwendung unter Stoß- und Schlagbeanspruchung Grenzen gesetzt.

Weiterhin ist bekannt, daß der Zusatz der Elastkomponenten Polybutadien, elastomere Butadien-Ko- und Terpolymere, Naturkautschuk, Polyisopren, Polyisobutylen, elastomere Ethylen-Ko- und Terpolymere, Polychloropren, Akrylatkautschuk,

chloriertes und chlorsulfoniertes Polyethylen, Silikonkautschuk, Chlorhydrinkautschuk, Polysulfidkautschuk, Fluorelastomere, Nitrosokautschuk, Polyurethanelastomere, Polypentenamer und Butylkautschuk eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit und der Schlagbiegefestigkeit der Polymerkombinationen gegenüber dem reinen Norbornen-Ethylen-Kopolymer bewirkt (DD-PS 129799, WP C 08 L/235 393/3, WP C 08 L/235 389/4).

Ebenso ist bekannt, die Verblockung der einzusetzenden Elaste durch Abmischungen mit Norbornen-Ethylen-Kopolymeren zu verhindern (WP C 08 L/235 390/0). Schließlich ist bekannt, die schlagzähen Eigenschaften der Kombinationen durch Erhöhung des Molekulargewichts der Elastkomponente zu verbessern (WP C 08 L/235 391/7).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Kombinationen aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und Elasten mit verbesserten Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kombinationen aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und Elasten mit verbesserter Verarbeitbarkeit und guter Schlagzähigkeit zu entwickeln, die als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird durch schlagzähe Polymerkombinationen verbesserter Verarbeitbarkeit aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, Elastomeren und Zusatzstoffen gelöst, wobei erfindungsgemäß die Kombinationen 60 bis 95 %, vorzugsweise 70 bis 85 %, eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers, 2,5 bis 40 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten vinylsterhaltigen Olefinkopolymers, 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %, eines modifizierten Polyolefinwachses und gegebenen-

falls 0,05 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 6 %, eines Ko-, Ter- oder Pfropfkopolymers auf Basis von Maleinsäureanhydrid sowie gegebenenfalls Vernetzer, Gleitmittel und Stabilisatoren enthalten.

Mit Vorteil werden als modifizierte vinylesterhaltige Olefin-kopolymere modifizierte Ethylen-Vinylazetat-Kopolymere mit Schmelzindices von 0,5 bis 50 g/10 Min. bei 463 K, einem Ausgangsvinylazetatgehalt von 25 bis 65 Masse-% und einem Alkoholysegrad von 2 bis 35 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt, eingesetzt.

Als Olefinkopolymere werden Kopolymere des Ethylens, Propylens oder Buten-1 mit Vinylestern wie Vinylazetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat eingesetzt. Ihre Modifizierung erfolgt durch Umsetzung in der Schmelze mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten oder mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol, vorzugsweise mit Natriummethylat, Natrium-n-propylat oder Natrium-tert.-butylat. Dabei laufen gleichzeitig nebeneinander Vernetzungs- und Alkoholysereaktionen ab, wobei durch die Alkoholyse ein Teil der Vinylazetatgruppierungen durch Hydroxylgruppen ersetzt wird.

Vorteilhafterweise können als modifizierte Polyolefinwachse sowohl Wachsoxide aus niedermolekularen Polyolefinen wie Polyethylen, Ethylen-Kopolymeren, Polypropylen oder Polybuten; mit polaren Monomeren wie Maleinsäureanhydrid, Akrylsäure, Akrylsäureester, Methakrylsäure, Methakrylsäureester, Vinylester oder Vinylether gepfropfte niedermolekulare Polyolefine, als auch niedermolekulare Olefinkopolymere und -terpolymere aus Ethylen, Propen oder Buten mit Maleinsäureanhydrid, Akrylsäure, Akrylsäureestern, Methakrylsäure, Methakrylsäureestern, Vinylestern und/oder Vinylethern eingesetzt werden. Geeignet sind insbesondere Oxide aus niedermolekularem Polyethylen mit Säurezahlen von 10 bis 35 mg KOH/g und Verseifungszahlen von 20 bis 70 mg KOH/g. Das modifizierte Polyolefinwachs be-

wirkt eine Verbesserung der Verträglichkeit der Elast-
teilchen in der Matrix und setzt die Orientierung der Elast-
teilchen während des thermoplastischen Verarbeitungsschritts
in der Schmelze herab.

Als Kopolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid werden Ko-
polymere aus Maleinsäureanhydrid mit C_2 - bis C_{24} -Olefinen
mit einem Gehalt an Maleinsäureanhydrid von 50 bis 60 Mol.-%,
Kopolymere aus Maleinsäureanhydrid mit Styren bzw. alpha-
Methylstyren, die einen Maleinsäureanhydridgehalt von 15
bis 50 Mol.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Mol.-%, aufweisen, ein-
gesetzt.

Als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere werden vorteilhafter-
weise auch Kopolymere des Maleinsäureanhydrids mit Akrylsäure-
estern, die 4 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten, eingesetzt,
wobei der Maleinsäureanhydridgehalt des Kopolymeren 5 bis
50 Mol.-% beträgt.

Die Norbornen-Ethylen-Kopolymeren werden aus Norbornen und
Ethylen mit Hilfe von Ziegler-Mischkatalysatoren hergestellt.
Für Anwendungsgebiete die eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit
verlangen, ist der Einsatz möglichst hochnorbornenhaltiger
Kopolymeren vorteilhaft. Die eingesetzten Kopolymeren ent-
halten mit Vorteil 50 bis 70 Mol.-% Norbornen und 30 bis 50
Mol.-% Ethylen.

Die Herstellung der Kombinationen erfolgt durch getrennte
Dosierung der 3 bzw. 4 Polymerkomponenten und Homogenisie-
rung bei Massetemperaturen von 470 bis 530 K, oder durch
Herstellung eines Batches aus Elast-, Wachs- und gegebenen-
falls Vernetzerkomponente und nachfolgende Homogenisierung
des Batches mit dem Norbornen-Ethylen-Kopolymer.

Während der Homogenisierung der Polymerkomponenten im Tempera-
turbereich von 470 bis 530 K erfolgt eine selektive, inter-
molekulare chemische Umsetzung des maleinsäureanhydridenthal-
tenden Kopolymers mit dem modifizierten vinylesterhaltigen
Olefinkopolymer unter Molmassenerhöhung. Daraus resultieren
die gute Schlagzähigkeit und die hohe Festigkeit der Kombina-
tionen mit Norbornen-Ethylen-Kopolymeren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

76 Teile eines mit 0,2 % Thiodipropionat stabilisierten Norbornen-Ethylen-Kopolymers (Norbornengehalt 80 Mol.-%) werden im Brabender-Plastograf mit 22 Teilen eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt 32 Masse.-%, Schmelzindex 0,2 g/10 Min. bei 463 K/ 2,1 kp, Verseifungsgrad 4 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) und mit 2 Teilen eines Polyethylenwachsoxides (Säurezahl 28 mg KOH/g, Verseifungszahl 60 mg KOH/g, Viskosität 180 cSt bei 413 K) bei 463 K und 30 Umdrehungen/Min. 15 Min. homogenisiert, zu Plattenverpreßt und die Schlagzähigkeit daraus hergestellter Prüfkörper ermittelt. Bezogen auf eine normierte Schlagzähigkeit von 1 für das Norbornen-Ethylen-Kopolymer ergibt sich für die Polymerkombination ein relativer Schlagzähigkeitswert von 6,5.

Beispiel 2

76 Teile eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers nach Beispiel 1 werden mit 22 Teilen eines modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt 42 Masse %, Schmelzindex 0,2 g/10 Min. bei 463 K/2,1 kp, Verseifungsgrad 5 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) und mit 2 Teilen eines Polyethylenwachsoxides (Säurezahl 18 mg KOH/g, Verseifungszahl 45 mg KOH/g, Viskosität 220 cSt bei 413 K) nach Beispiel 1 homogenisiert und zu Prüfkörpern verarbeitet. Die relative Schlagzähigkeit beträgt 8.

Beispiel 3

76 Teile eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers nach Beispiel 1 werden mit 22 Teilen eines Balches aus 92 Teilen eines durch Umsetzung mit alkoholischen Metallalkoholaten modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt

42 Masse-%, Schmelzindex 0,1 g/10 Min. bei 463 K, Verseifungsgrad 5 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) und 8 Teilen eines Propylen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren (50 : 50) sowie 2 Teilen eines Polyolefinwachses auf Basis eines niedermolekularen Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Vinylazetatgehalt 30 %) gemischt und im Doppelschneckenextruder bei einer Masstemperatur von 520 K homogenisiert und zu Prüfkörpern verspritzt.
Die relative Schlagzähigkeit der Kombination liegt bei 8.

Erfindungsanspruch

1. Schlagzähe Polymerkombinationen verbesserter Verarbeitbarkeit aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, Elasten und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen 60 bis 95 %, vorzugsweise 70 bis 85 %, eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers, 2,5 bis 40 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten vinylesterhaltigen Olefinkopolymers, 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %, eines modifizierten Polyolefinwachses und gegebenenfalls 0,05 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 6 %, eines Kopolymers, Terpolymers oder Pfropfkopolymers auf Basis von Maleinsäureanhydrid sowie gegebenenfalls Vernetzer, Gleitmittel und Stabilisatoren enthalten.
2. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte vinylesterhaltige Olefinkopolymer ein modifiziertes Ethylen-Vinylazetat-Kopolymer ist.
3. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierte Ethylen-Vinylazetat-Kopolymer einen Schmelzindex von 0,5 bis 50 g/10 Min. bei 463 K und einen Ausgangsvinylazetatgehalt von 25 bis 65 Masse-% besitzt, wobei 2 bis 35 % der im Ausgangspolymer enthaltenen Vinylazetateinheiten durch Hydroxidgruppen substituiert sind.
4. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen als modifizierte Polyolefinwachse Wachsoxide aus niedermolekularen Polyolefinen wie Polyethylen, Ethylen-Kopolymeren, Polypropylen oder Polybuten enthalten.

5. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Polyolefinwachse Wachsoxide auf Basis von niedermolekularem Polyethylen mit Säurezahlen von 10 bis 35 mg KOH/g und Verseifungszahlen von 20 bis 70 mg KOH/g Wachs eingesetzt werden.
6. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Polyolefinwachse niedermolekulare Kopolymere oder Terpolymere aus Ethylen, Propylen, oder Buten mit Methakrylsäure, Methakrylsäureestern, Akrylsäure, Akrylsäureestern, Maleinsäureanhydrid, Vinylazetat, höheren Vinylestern und/oder Vinyläthern eingesetzt werden.
7. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Polyolefinwachse niedermolekulare Polyolefine wie Polyethylen, Ethylen-Kopolymere, Polypropylen, Polybuten bzw. die entsprechender Wachsoxide, die durch Pfropfung mit polaren Monomeren wie Maleinsäureanhydrid, Akrylsäure, Akrylsäureester, Methakrylsäure, Methakrylsäureester, Vinylester oder Vinylether modifiziert wurden, eingesetzt werden.
8. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere Kopolymere des Maleinsäureanhydrids mit C_2 - bis C_{24} -Olefinen, in denen der Maleinsäureanhydridgehalt 50 bis 60 Mol.-% beträgt, eingesetzt werden.
9. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere Kopolymere des Maleinsäureanhydrid mit Styren bzw. alpha-Methylstyren, die einen Maleinsäureanhydridgehalt von 15 bis 50 Mol.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Mol.-%, aufweisen, eingesetzt werden.

10. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere Kopolymere des Maleinsäureanhydrids mit Akrylsäureestern, die 4 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten, eingesetzt werden, wobei der Maleinsäureanhydridgehalt des Kopolymers 5 bis 50 Mol.-% beträgt.
11. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Norbornen-Ethylen-Kopolymer 50 bis 70 Mol.-% Norbornen und 30 bis 50 Mol.-% Ethylen enthält.