



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 027 156 A1** 2008.12.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 027 156.7**

(22) Anmeldetag: **13.06.2007**

(43) Offenlegungstag: **24.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 53/00** (2006.01)

C08F 257/00 (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG, 84478
Waldkraiburg, DE**

(72) Erfinder:

**Wickel, Holger, Dr., 84478 Waldkraiburg, DE; Erler,
Jens Dieter, Dr., Alpharetta, Ga., US**

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITL, 81925 München

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US2007/00 66 753 A1

US2003/01 76 574 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Transparente, thermoplastisch verarbeitbare, elastomere Polymerzusammensetzung mit UV-Stabilität und guten Haftungseigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine transparente, thermoplastische, elastomere und UV-stabile Polymerzusammensetzung, die im Zweikomponentenspritzguss auf technischen Thermoplasten haftet, insbesondere auf solchen mit polaren Gruppen. Diese Zusammensetzung umfasst drei Komponenten: (a) ein elastomeres Block-Copolymer mit mindestens zwei Endblöcken A aus polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten und mindestens einem Mittelblock B aus polymerisierten und anschließend hydrierten konjugierten Dienen und polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten, (b) ein endblock-kompatibles Harz und (c) ein mittelblock-kompatibles Öl.

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine transparente, thermoplastisch verarbeitbare, elastomere Polymerzusammensetzung mit UV-Stabilität und guten Haftungseigenschaften auf technischen Thermoplasten, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung zur Herstellung von Verbundteilen.

Stand der Technik

[0002] Es sind verschiedene Typen von Polymerzusammensetzungen bekannt, die thermoplastische Elastomere (TPE) auf Grundlage von Alkenylaromat-Block-Copolymeren enthalten.

[0003] Üblich sind dabei Styrol-Block-Copolymere (TPE-S), insbesondere Triblock-Copolymere des Typs ABA, bestehend aus zwei Styrol-Endblöcken A und einem Mittelblock B, der beispielsweise aus einem polymerisierten Dien (Polydien) wie 1,3-Butadien (Styrol-Butadien-Styrol, SBS) oder Isopren (Styrol-Isopren-Styrol, SIS) bestehen kann. Die Herstellung solcher Triblock-Copolymere ist beispielsweise in US 3,149,182 offenbart. Ebenso kennt man Multiblock-Polymere wie beispielsweise ABABA oder radiale Polymere wie beispielsweise $(AB)_nX$ mit $n > 2$, wobei X von einem Kupplungsreagens wie z. B. Divinylbenzol oder einem Silan stammt (US 3,985,830).

[0004] Die Endblöcke A verschiedener ABA-Polymerketten bilden unterhalb ihrer Glasatemperatur amorphe Domänen; da die Endblöcke A durch die Mittelblöcke B verbunden sind, entsteht auf diese Weise eine Netzwerkstruktur aus harten Polystyrol-Domänen und einer weichen B-Matrix, was den elastomeren Charakter bedingt. Beim Erhitzen über ihre Glasatemperatur werden die A-Domänen reversibel erweicht, und das Polymer wird thermoplastisch verarbeitbar. Da die Brechungsindices der Polystyrolblöcke und des Mittelblocks für sich genommen im Allgemeinen unterschiedlich sind, werden die optischen Eigenschaften wie Transparenz und Lichtstreuung wesentlich von der Größe der Polystyrol-domänen bestimmt, wobei diese wesentlich durch die Länge der Blöcke bestimmt wird.

[0005] Die Polydien-Mittelblöcke können auch selektiv hydriert werden, wodurch Polymere mit gesättigtem Mittelblock entstehen. Solche Polymere sind zum Beispiel in US 3,595,942 offenbart. Die Hydrierung von SBS führt beispielsweise zu SEES (Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol). In der Praxis werden dabei mehr als 90% der Doppelbindungen reduziert, als Nebenreaktion kann auch ein geringer Anteil (< 10%) der aromatischen Ringe teilweise hydriert werden.

[0006] Die Mittelblöcke können neben Polydien, das gegebenenfalls auch hydriert sein kann, auch polymerisiertes Styrol enthalten; die Verteilung von Styrol und Dien in den Mittelblöcken kann dabei beispielsweise zufällig („random“) sein oder einem Gradienten folgen („tapered“). In US 7,169,848 B2 ist ein spezieller Typ von Monoalkenyl-Aromat/Dien-Verteilung offenbart. Dabei enthalten eine oder mehrere den A-Blöcken benachbarte Regionen der B-Blöcke einen überdurchschnittlichen Anteil an Dien, während eine oder mehrere nicht den A-Blöcken benachbarte Regionen einen überdurchschnittlichen Monoalkenyl-Aromat-Anteil enthalten. Außerdem ist dabei die Verteilung nicht blockartig, was bedeutet, dass höchstens 40% der Monoalkenyl-Aromat-Einheiten im B-Block zwei Monoalkenyl-Aromat-Einheiten als Nachbarn haben; die restlichen besitzen mindestens eine Dien-Einheit als Nachbar. Die Messung dieser Eigenschaft kann mittels 1H -NMR erfolgen, wie in US 7,169,848 B2 beschrieben.

[0007] Polymerzusammensetzungen, die thermoplastische Elastomere des Typs Alkenylaromat-Block-Copolymer enthalten und im Zweikomponentenspritzguss auf technischen Thermoplasten, insbesondere auf solchen mit polaren Gruppen wie zum Beispiel PC, ABS, PC/ABS-Mischungen, PBT, PETG, Zylar oder PMMA, haften, sind ebenfalls bekannt. Für die Haftung auf Thermoplasten mit polaren Gruppen wird dabei im Allgemeinen auch eine weitere, Haftung vermittelnde Komponente benötigt.

[0008] So kennt man beispielsweise aus der US 5,149,589 thermoplastische Elastomer-Zusammensetzungen von Styrol-Block-Copolymeren (TPE-S), die als Haftung vermittelnde Komponente thermoplastische, elastomere Co-Polyester (TPE-E) enthalten. Aus US 5,472,782 kennt man auch Zusammensetzungen mit thermoplastischen, elastomeren Polyurethanen (TPE-U) als Haftungsvermittler. All diese Zusammensetzungen sind jedoch opak und nicht transparent.

[0009] Ebenso sind auf Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymer (SBS)basierende Zusammensetzungen auf

dem Markt, die als Haftung vermittelnde Komponente ein endblock-kompatibles Harz enthalten. Solche Materialien sind zwar transparent, aber nur wenig UV-stabil; sie vergilben unter UV-Einstrahlung schnell.

[0010] Zusammensetzungen mit hydrierten Styrol-Block-Copolymeren wie z. B. SEBS (Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol) in Verbindung mit einem endblock-kompatiblen Harz zeigen hingegen unzureichende Haftung auf technischen Thermoplasten mit polaren Gruppen.

[0011] Der Einsatz von hydrierten Styrol-Block-Copolymeren mit Styrol im Mittelblock für die Herstellung elastomerer Produkte ist in US 2003/0181584 A1 und US 2003/0181585 A1 offenbart. Dabei handelt es sich um Polymere mit kontrollierter Verteilung von Styrol und Butadien im Mittelblock, wie sie in US 7,169,848 B2 beschrieben sind. Die A-Blöcke haben Molekulargewichte im Zahlenmittel zwischen 3000 und 60000, die Mittelblöcke von 30000 bis 300000, und das gesamte Polymer hat ein Molekulargewicht im Zahlenmittel von 40000 bis 400000. Der Gesamt-Anteil an Monoalkenylaromat ist 15–75 Gewichts-% (US 2003/0181584 A1) beziehungsweise 20–80 Gewichts-% (US 2003/0181585 A1).

[0012] Ebenso ist in den obigen Druckschriften offenbart, dass diese Polymere verbesserte Haftung zu polaren Polymeren aufweisen, und in Verbindung mit Ölen oder haftungsvermittelnden Harzen eingesetzt werden können. Solche Harze können mittelblock-kompatible Harze oder endblock-kompatible Harze sein. Einige der in US 2003/0181584 A1 und US 2003/0181585 A1 offenbarten Zusammensetzungen sind auch transparent. Es werden jedoch keine Zusammensetzungen offenbart, die gleichzeitig transparent sind, gute UV-Stabilität aufweisen, und gut auf polaren Thermoplasten haften.

[0013] WO 03/066769 A1 und US 2003/0176574 A1 offenbaren die Verwendung hydrierter Styrol-Block-Copolymere mit kontrollierter Styrol-Verteilung im Mittelblock in Kombination mit mittelblock- und endblock-kompatiblen Harzen zur Herstellung von Heißklebern, die auf polaren und unpolaren Thermoplasten haften.

Aufgabe

[0014] Die durch die Erfindung zu lösende Aufgabe besteht in der Bereitstellung einer thermoplastisch verarbeitbaren, elastomeren Zusammensetzung, die transparent ist, gute UV-Stabilität aufweist, sehr gute mechanische Eigenschaften wie beispielsweise eine hohe Zugfestigkeit besitzt, sowie auf technischen Thermoplasten, insbesondere auf polaren Thermoplasten wie z. B. PC, ABS, PC/ABS-Mischungen, PBT, PETG, Zylar oder PMMA gut haftet.

Erfindung

[0015] Die obige Aufgabe wird durch Zusammensetzungen gelöst, die folgende Bestandteile umfassen:

- (a) 100 Gewichtsanteile eines oder mehrerer thermoplastischer, elastomerer Block-Copolymere mit mindestens zwei Endblöcken A aus polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten und mindestens einem Mittelblock B aus polymerisierten und anschließend hydrierten konjugierten Dienen und Monoalkenyl-Aromaten, wobei
 - der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von Komponente (a) zwischen 80000 und 240000 liegt,
 - der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts der einzelnen Endblöcke zwischen 10000 und 36000 liegt,
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat, in Bezug auf das Gewicht der Komponente (a), 35–80% ist,
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in den Endblöcken, in Bezug auf das Gewicht der Komponente (a), 20–40% ist, und
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in den Mittelblöcken, in Bezug auf das Gewicht der Mittelblöcke, 15–75% ist,
- (b) 25 bis 100 Gewichtsanteile eines oder mehrerer endblock-kompatibler Harze, und
- (c) 40 bis 150 Gewichtsanteile eines oder mehrerer mittelblock-kompatibler Öle.

[0016] Solche Zusammensetzungen haften, beispielsweise im Zweikomponentenspritzguss, gut auf technischen Thermoplasten und insbesondere auf Thermoplasten mit polaren Gruppen. Außerdem zeichnen sie sich durch hohe Transparenz und UV-Stabilität aus. Typisch sind Transmissionswerte oberhalb von 85% und Haze-Werte unterhalb von 50%, bevorzugt unterhalb von 20%, nach ASTM D 1003, Methode A, und mindestens 500 Stunden bis unter UV-Einstrahlung nach DIN EN ISO 4892-2 erste Vergilbungserscheinungen auftreten.

[0017] Die Zusammensetzung ist z. B. für die Herstellung von medizinischen Geräten, Rasierergriffen, Schaltern, Bedienelementen an Geräten, Mobiltelefonen, Zahnbürstengriffen oder Spielzeug geeignet und kann, je nach Wahl der Mengenverhältnisse der Bestandteile, in Härten zwischen 20 und 90 Shore A hergestellt werden. Je nach Härte liegen die Zugfestigkeitswerte typischerweise zwischen 8 und 20 MPa.

Komponente (a)

[0018] Die Komponente besteht aus einem oder mehreren thermoplastischen, elastomeren Block-Copolymeren mit mindestens zwei Endblöcken A aus polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten und mindestens einem Mittelblock B aus polymerisierten und anschließend hydrierten konjugierten Dienen und polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten.

[0019] Beim Dien handelt es sich beispielsweise um 1,3-Butadien oder um substituierte 1,3-Butadiene wie Isopren, Piperylen, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-butadien, oder auch um eine Mischung verschiedener Diene; bevorzugt wird Butadien. Der Monoalkenyl-Aromat kann beispielsweise Styrol, alpha-Methylstyrol, para-Methylstyrol, Vinylnaphtalin, para-Butylstyrol, oder auch eine Mischung verschiedener Monoalkenyl-Aromaten sein; bevorzugt wird Styrol. Der Anteil der hydrierten Dien-Einheiten ist vorzugsweise 90% oder größer; weiterhin können auch bis zu 10% der Monoalkenyl-Aromaten hydriert oder teilhydriert sein.

[0020] Die Mittelblöcke B enthalten bevorzugt polymerisierte konjugierte Diene und polymerisierte Monoalkenyl-Aromaten in kontrollierter Verteilung, wie in US 7,169,848 B2 beschrieben. Dabei enthalten eine oder mehrere den A-Blöcken benachbarte Regionen der B-Blöcke einen überdurchschnittlichen Anteil an Dien, während eine oder mehrere nicht den A-Blöcken benachbarte Regionen einen überdurchschnittlichen Monoalkenyl-Aromat-Anteil enthalten. Außerdem ist dabei die Verteilung nicht blockartig. Vorzugsweise bedeutet das, dass höchstens 40% der Monoalkenyl-Aromat-Einheiten im B-Block zwei Monoalkenyl-Aromat-Einheiten als Nachbarn haben; die restlichen besitzen mindestens eine Dien-Einheit als Nachbar.

[0021] Um hohe Transparenz zu erreichen und um hinsichtlich Herstellung und Verarbeitung günstige Werte für Erweichungstemperaturbereich und Viskosität zu erzielen, wird ein zahlengemittelttes Molekulargewicht zwischen 80000 und 240000, vorzugsweise zwischen 100000 und 180000, noch stärker bevorzugt zwischen 110000 und 160000, und am stärksten bevorzugt zwischen 120000 und 140000 gewählt. Von diesem Gewicht macht das Gewicht der Endblöcke 20–40%, vorzugsweise 25–35%, aus. Weiterhin sind im Hinblick auf gute Haftung ein gewisses Mindestgewicht der Endblöcke nötig, und ein gewisses Höchstgewicht, um hohe Transparenz sowie gute Verarbeitbarkeit sicherzustellen. Daher liegt das Gewicht eines einzelnen Endblocks im Zahlenmittel zwischen 10000 und 36000, vorzugsweise zwischen 15000 und 28000, und insbesondere zwischen 18000 und 22000.

[0022] Die Molekulargewichte der Polymere können gemessen werden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol-Standards mit Chlorbenzol als Laufmittel.

[0023] Der Gesamt-Anteil an Monoalkenyl-Aromat, bezogen auf das Gewicht der Komponente (a), ist 35–80%, vorzugsweise 40–70%, und insbesondere bevorzugt 44–60%. Niedrigere Anteile an Monoalkenyl-Aromat führen zu nicht mehr ausreichender Haftung auf polaren Thermoplasten, höhere Anteile verringern die Elastizität.

[0024] Für hohe Transparenz und gute Haftung auf polaren Thermoplasten sollte der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in den B-Blöcken, bezogen auf das Gewicht der B-Blöcke, mindestens 15% sein; um ausreichende Elastizität und Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, sollten jedoch 75% nicht überschritten werden. Bevorzugt wird ein Anteil von 18–55%, und insbesondere bevorzugt sind 20–45%.

[0025] Geeignete Polymere sind zum Beispiel von der Firma Kraton unter der Bezeichnung „Kraton A“ erhältlich.

Komponente (b)

[0026] Als haftungsvermittelnde Komponente dient ein endblockkompatibles Harz oder eine Mischung aus solchen.

[0027] Geeignet sind beispielsweise aromatische Harze, wie zum Beispiel Homo- und Co-polymere von Vinyltoluol, Styrol, Alpha-Methylstyrol, Cumaron oder Inden. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht liegt, im Hinblick auf die Härte der Zusammensetzung, vorzugsweise zwischen 1000 und 40000. Beispiele sind Cumaron-Inden-Harze, Polyinden-Harze, Poly(methylinden)-Harze, Polystyrol-Harze, Vinyltoluol-Alpha-Methylstyrol-Harze und Alpha-Methylstyrol-Harze. Solche Harze werden unter den Namen „HERCURES“, „ENDEX“, „KRISTALEX“, „NEVCHEM“, „PICCOTEX“ und „PICCOLASTIC“ angeboten. Insbesondere werden ENDEX 155 und KRISTALEX F115 (Eastman) mit Erweichungstemperaturen von etwa 155 beziehungsweise 115°C

bevorzugt.

[0028] Es werden 25 bis 100 Gewichtsanteile der Harz-Komponente eingesetzt, bevorzugt sind 30 bis 80 Gewichtsanteile, und insbesondere bevorzugt 40 bis 60 Gewichtsanteile. Hohe Harz-Anteile erhöhen die Härte der Zusammensetzung sowie deren Haftung auf polaren Thermoplasten. Bei Harzanteilen von weniger als 25 Gewichtsanteilen wird die Haftung unzureichend.

Komponente (c)

[0029] Als mittelblock-kompatible öle können beispielsweise pflanzliche öle oder Mineralöle verwendet werden. Bevorzugt werden paraffinische und/oder naphthenische Weißöle. Im Hinblick auf die Verwendung der Zusammensetzungen für die Herstellung von Verbundteilen, die spezielle toxikologische Spezifikationen erfüllen müssen, wie beispielsweise von Griffen, insbesondere Zahnbürstengriffen oder von Behältern für Lebensmittel, sind medizinische Weißöle besonders bevorzugt. Solche öle werden zum Beispiel von der Firma Shell unter der Bezeichnung ONDINA angeboten.

[0030] Das Öl ist zu 40–150 Gewichtsanteilen enthalten, bevorzugt sind 60–120 Gewichtsanteile. Je größer der Ölanteil ist, desto weicher wird die Zusammensetzung. Bei mehr als 150 Anteilen verringert sich die Haftung.

Weitere Bestandteile

[0031] Weitere Bestandteile können hinzugefügt werden, solange sie die Eigenschaften der Zusammensetzung nicht nachteilig verändern. Beispiele hierfür sind weitere thermoplastische, elastomere Monoalkenyl-Aromat-Block-Copolymere wie zum Beispiel SBS, SIS oder SEES, sowie Pigmente, Farbstoffe, Wachse, zusätzliche Weichmacher, Stabilisatoren und/oder Verarbeitungs-Hilfsmittel.

[0032] Insbesondere kann die Zusammensetzung zusätzlich zum Öl einen polymeren Weichmacher enthalten, typisch sind hierbei zwischen 10 und 60 Gewichtsanteile.

[0033] Geeignete polymere Weichmacher sind mittelblock-kompatible, weiche Polymere, wie beispielsweise hydrierte Polydiene oder Copolymere aus Dien- und Monoalkenyl-Aromat-Monomeren, bevorzugt aus 1,3-Butadien und Styrol, oder auch mittelblockkompatible Harze, wie zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische oder auch hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffharze mit bevorzugten zahlengemittelten Molekulargewichten zwischen 200 und 1500.

[0034] Geeignete mittelblock-kompatible Harze sind beispielsweise unter den Bezeichnungen ESCOREZ, REGALITE oder REGALREZ im Handel.

Herstellung der Polymerzusammensetzungen

[0035] Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen lassen sich auf übliche Weise herstellen und verarbeiten.

[0036] Die Herstellung eines Granulats der Zusammensetzung kann beispielsweise durch Extrusion der Schmelze erfolgen; bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Doppelschneckenextruders. Typisch sind dabei Drehzahlen zwischen 250 und 450 min⁻¹ und Temperaturen zwischen 160 und 240°C.

[0037] Das Granulat der Zusammensetzung kann dann beispielsweise mittels Spritzgussverfahren weiterverarbeitet werden, wobei typischerweise Temperaturen zwischen 190 und 250°C zum Einsatz kommen.

[0038] Insbesondere eignet sich die Zusammensetzung für Zweikomponentenspritzgussverfahren zur Herstellung von Verbundteilen mit technischen Thermoplasten.

Beispiele 1–4

[0039] Beispiele 1–4 demonstrieren eine Ausführungsform der Erfindung. Die Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 1 angegeben.

[0040] In Beispiel 1 wird als Komponente (a) eine Mischung der Polymere „Kraton RP 6935“ und „Kraton RP

6936" im Verhältnis 30/70 eingesetzt.

[0041] Die Molekulargewichts- und Styrolgehalts-Mittelwerte dieser Mischung sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

[0042] Kraton RP 6935 ist ein hydriertes Styrol-Butadien-Triblock-Copolymer mit kontrollierter Styrol-Verteilung im Mittelblock und besitzt ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von etwa 210000. Der Styrolanteil beträgt 58%, der Endblock-Styrolgehalt beträgt 30%. Aus diesen Werten resultieren ein zahlengemittelttes Molekulargewicht der einzelnen Endblöcke von jeweils etwa 32000, und ein Mittelblock-Styrolgehalt, bezogen auf das zahlengemitteltte Molekulargewicht des Mittelblocks, von 40%. Die gewichtsgemittelten Molekulargewichte (M_w) sind 240000 (gesamt) beziehungsweise 36000 (Endblock).

[0043] Kraton RP 6936, ebenfalls ein hydriertes Styrol-Butadien-Triblock-Copolymer mit kontrollierter Styrol-Verteilung im Mittelblock, besitzt ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von etwa 120000, mit einem Styrolanteil von 39% und einem Endblock-Styrolgehalt von 30%. Aus diesen Werten resultieren ein zahlengemittelttes Molekulargewicht der einzelnen Endblöcke von jeweils etwa 18000, und ein Mittelblock-Styrolgehalt, bezogen auf das Molekulargewicht des Mittelblocks, von 13%. Die gewichtsgemittelten Molekulargewichte sind 140000 (gesamt) beziehungsweise 21000 (Endblock).

[0044] Die Zusammensetzungen in den Beispielen 2–4 enthalten als Komponente (a) das hydrierte Styrol-Butadien-Triblock-Copolymer Kraton EDF 8257, das eine kontrollierte Styrol-Verteilung im Mittelblock aufweist, und dessen Molekulargewicht im Zahlenmittel 120000 beträgt; das Molekulargewicht der einzelnen Endblöcke beträgt 18000. Die entsprechenden gewichtsgemittelten Werte sind 130000 beziehungsweise 19500. Der gesamte Styrolgehalt liegt bei 58%, der Mittelblock-Styrolgehalt, bezogen auf das Gewicht des Mittelblocks, bei 40%.

[0045] Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere erfolgte mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) aus Lösungen mit einer Konzentration von 1 g/L mit Chlorbenzol als Laufmittel bei einer Flussrate von 0,55 mL/min.

[0046] Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards der Firma PSS. Als Trennsäulen kamen drei SDV Linear XL 20 μ mit den Abmessungen 8 mm \times 300 mm der Firma PSS zum Einsatz, die Detektion erfolgte mit einem Brechungsindex-Detektor der Firma Knauer.

[0047] „ENDEX 155" (Eastman) ist ein endblock-kompatibles, aromatisches Kohlenwasserstoff-Harz mit einem Erweichungspunkt von 155°C und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von etwa 9000; Kristalex F115 (Eastman) ist ein endblock-kompatibles Harz auf alpha-Methylstyrolbasis, mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von etwa 2000 und einem Erweichungspunkt von etwa 115°C; die Zusammensetzungen sind weicher als mit Endex 155.

[0048] „ONDINA 941" (Shell) ist ein medizinisches Weißöl.

[0049] Aus den Komponenten wurden mit Hilfe eines gleichlaufenden Doppelschneckenextruders des Typs Berstorff ZE25 die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt. Dabei wurden Drehzahlen zwischen 250 und 450 min^{-1} und Temperaturen zwischen 160 und 240°C verwendet; der Durchsatz betrug 8–15 kg/h. Die dabei anfallenden, transparenten Granulate wurden dann mittels Spritzgussverfahren bei 190–250°C weiterverarbeitet, um Prüfkörper für die Messung der Eigenschaften herzustellen.

[0050] Die Prüfkörper für die Messung der mechanischen und optischen Eigenschaften sowie der UV-Resistenz wurden mit einer Demag-Spritzgussmaschine hergestellt und mindestens 16 Stunden gelagert, bevor sie den Tests unterworfen wurden.

[0051] Die Härte nach DIN 53505/ISO868 wurde mit üblichen Härte-Prüfgeräten bestimmt. Zugfestigkeiten (ZFS) und Bruchdehnungen (BD) nach DIN 53504/ISO 37 sowie Weiterreißwiderstände (WRW) nach DIN/ISO 34-1, Methode B (b) wurden mit einer Zwick Zugprüfmaschine Z010 gemessen.

[0052] Lichtdurchlässigkeit („Transmission") und Großwinkelstreuung („Haze") eines 2 mm dicken Prüfkörpers der Zusammensetzungen wurden nach ASTM D 1003, Methode A, bestimmt. Dazu wurde ein Prüfgerät „haze-guard plus" der Firma BYK verwendet. Die UV-Stabilität wurde mit einem „Suntester" der Firma Atlas nach DIN EN ISO 4892-2 getestet.

[0053] Die Haftung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf technischen Thermoplasten wurde nach Renault-Norm D41 1916 ermittelt. Dazu wurde auf einer Ferromatik MILLACRON-2K-Spritzgußmaschine ein 2 mm dickes Verbundteil mit einem technischen Thermoplasten, z. B. PC, ABS, PC/ABS, PBT, PETG oder PMMA, als Hartkomponente hergestellt. Der Abschälwiderstand wurde dann mit einer Zwick Zugprüfmaschine Z010 gemessen. Hierfür wurde die Hartkomponente in einen beweglichen Schlitten eingespannt und die aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bestehende elastomere Komponente mit einer Klammer fixiert. Die Messung erfolgte bei einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min senkrecht zur Haftfläche.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4
RP 6935	30			
RP 6936	70			
EDF 8257		100	100	100
Endex 155	50	50	50	
Kristalex F115				50
Shell Ondina 941	80	80	100	80
Mn (g/mol)	137000	120000	120000	120000
Mw (g/mol)	170000	130000	130000	130000
Mn _{Endblock} (g/mol)	20000	18000	18000	18000
Mw _{Endblock} (g/mol)	25500	19500	19500	19500
Styrol, gesamt (% , relativ zum Gesamtgewicht)	44,7	58	58	58
Styrol, Endblöcke (% , relativ zum Gesamtgewicht)	30	30	30	30
Styrol, Mittelblock (% , relativ zum Gewicht des Mittelblocks)	21,1	40	40	40
Härte (Shore A)	50	81	71	66
Dichte (gcm ⁻³)	0,931	0,949	0,944	0,952
ZFS (MPa)	20,2	18,5	15,8	16,9
WRW (N/mm)	57	44	50	43
BD (%)	725	709	795	810
Transmission (%)	92	89	90	90
Haze (%)	7	15	16	11
UV-Test (h)	> 500 h	> 500 h	> 500 h	> 500 h
Haftung (N/mm)	PC: 6	PC: 17	PC: 12	PC: 16
	ABS: 4	ABS: 20	ABS: 14	ABS: 15
		PC/ABS: 16	PC/ABS: 14	
		PBT: 17		
		PETG: 20		
		Zylar: 25		
		PMMA: 24		

Beispiele 5–8

[0054] Die Zusammensetzungen aus den Beispielen 5–8 (Tabelle 2) wurden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1–4 beschrieben hergestellt und den Tests unterworfen.

[0055] Beispiele 5 und 6 enthalten einen polymeren Weichmacher, der als TSM (Tailored Softening Modifier) bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um ein hydriertes Copolymer von Styrol und Butadien mit einem Mole-

kulargewicht im Zahlenmittel unterhalb von 80000 und einem Gewichtsverhältnis Styrol/Butadien von 40/60.

[0056] „ESCOREZ 5320“ ist ein mittelblock-kompatibles Harz, das in den Beispielen 7 und 8 ebenfalls als polymerer Weichmacher fungiert. Es handelt sich dabei um ein cycloaliphatisches Kohlenwasserstoff-Harz mit einem zahlengemitteltem Molekulargewicht von etwa 350 und einer Erweichungstemperatur von etwa 125°C.

Tabelle 2

Beispiel	5	6	7	8
EDF 8257	100	100	100	100
Endex 155	50	50		
Kristalex F115			50	50
TSM	50	25		
Escorez 5320			15	35
Shell Ondina 941	50	50	80	80
Mn (g/mol)	120000	120000	120000	120000
Mw (g/mol)	130000	130000	130000	130000
Mn _{Endblock} (g/mol)	18000	18000	18000	18000
Mw _{Endblock} (g/mol)	19500	19500	19500	19500
Styrol, gesamt (% relativ zum Gesamtgewicht)	58	58	58	58
Styrol, Endblöcke (%, relativ zum Gesamtgewicht)	30	30	30	30
Styrol, Mittelblock (%, relativ zum Gewicht des Mittelblocks)	40	40	40	40
Härte (Shore A)	64	77	56	40
Dichte (gcm ⁻³)	0,948	0,953	0,957	0,954
ZFS (MPa)	11,5	15,5	14,7	14,2
WRW (N/mm)	31	42	30,6	28,5
BD (%)	726	726	861	892
Transmission (%)	85	87	90	90
Haze (%)	50	33	25	18
UV-Test (h)	> 500	> 500	> 500	> 500
Haftung (N/mm)	PC: 16	PC: 20	PC: 12	PC: 9
	ABS: 15	ABS: 20	ABS: 13	ABS: 8

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 3149182 [0003]
- US 3985830 [0003]
- US 3595942 [0005]
- US 7169848 B2 [0006, 0006, 0011, 0020]
- US 5149589 [0008]
- US 5472782 [0008]
- US 2003/0181584 A1 [0011, 0011, 0012]
- US 2003/0181585 A1 [0011, 0011, 0012]
- WO 03/066769 A1 [0013]
- US 2003/0176574 A1 [0013]

Patentansprüche

1. Transparente Polymerzusammensetzung, umfassend die Komponenten
 - (a) 100 Gewichtsanteile eines oder mehrerer thermoplastischer, elastomerer Block-Copolymere mit mindestens zwei Endblöcken A aus polymerisierten Monoalkenyl-Aromaten und mindestens einem Mittelblock B aus polymerisierten und anschließend hydrierten konjugierten Dienen und Monoalkenyl-Aromaten, wobei
 - der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von Komponente (a) zwischen 80000 und 240000 liegt,
 - der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts der einzelnen Endblöcke zwischen 10000 und 36000 liegt, und
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in Bezug auf das Gewicht der Komponente (a) 35–80% ist,
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in den Endblöcken, in Bezug auf das Gewicht der Komponente (a) 20–40% ist, und
 - der Anteil an Monoalkenyl-Aromat in den Mittelblöcken in Bezug auf das Gewicht der Mittelblöcke, 15–75% ist,
 - (b) 25 bis 100 Gewichtsanteile eines oder mehrerer endblockkompatibler Harze, und
 - (c) 40 bis 150 Gewichtsanteile eines oder mehrerer mittelblock-kompatibler Öle.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Mittelblöcke B von Komponente (a)
 - in einer oder mehreren Regionen, die den A-Blöcken benachbart sind, überdurchschnittlich viel hydriertes Dien enthalten,
 - in einer oder mehreren Regionen, die den A-Blöcken nicht benachbart sind, überdurchschnittlich viel Monoalkenyl-Aromaten enthalten, und
 - eine nicht blockartige Verteilung von Monoalkenyl-Aromat haben.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von Komponente (a) zwischen 100000 und 180000 liegt.
4. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts der einzelnen Endblöcke von Komponente (a) zwischen 15000 und 28000 liegt.
5. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gesamt-Gewichtsanteil von Monoalkenyl-Aromat in Komponente (a) 40–70% ist, insbesondere 44–60%.
6. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gewichtsanteil von Monoalkenyl-Aromat in den Mittelblöcken von Komponente (a), bezogen auf das Gewicht der Mittelblöcke, zwischen 18–55% ist, insbesondere 20–45%.
7. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Gewichtsanteil von Monoalkenyl-Aromat in den Endblöcken von Komponente (a) zwischen 25–35% ist, insbesondere 30%.
8. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei Komponente (a) aus einem oder mehreren linearen Triblock-Copolymeren (ABA) besteht.
9. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Dien in Komponente (a) 1,3-Butadien ist.
10. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Monoalkenyl-Aromat in Komponente (a) Styrol ist.
11. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei Komponente (b) zu 40 bis 60 Gewichtsanteilen vorliegt.
12. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei Komponente (b) ein oder mehrere Homo- und Co-polymere von aromatischen Monomeren, insbesondere Vinyltoluol, Styrol, Methylstyrolen, Cumaron oder Inden enthält.
13. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei Komponente (c) zu 40 bis 100 Gewichtsanteilen vorliegt.
14. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei Komponente (c) ein paraffinisches und/oder naphthenisches medizinisches Weißöl ist.

15. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, die zusätzlich bis zu 60 Gewichtsanteile eines oder mehrerer mittelblock-kompatibler, polymerer Weichmacher enthält.
16. Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, mit einer Härte zwischen 20 und 90 Shore A.
17. Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Verbund-Teilen zwischen dieser Polymerzusammensetzung und technischen Thermoplasten.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei die technischen Thermoplaste polare Gruppen enthalten.
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, wobei das Verbundteil in einem Mehrkomponentenspritzgussverfahren hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen