



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 079 T2 2006.08.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 474 476 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 079.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/05059**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 723 189.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/068858**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.11.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 9/00 (2006.01)**

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 43/00 (2006.01)

C08L 45/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

74950 12.02.2002 US

(73) Patentinhaber:

**Solvay Engineered Polymers Inc., Grand Prairie,
Tex., US**

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**DING, Ruidong, Arlington, US; SRINIVASAN,
Satchit, Carrollton, US; LAU, K., Edmund,
Arlington, US**

(54) Bezeichnung: **TECHNISCHE POLYOLEFINMATERIALIEN MIT VERBESSERTER OBERFLÄCHENDAUERHAFTIGKEIT UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Polyolefinmischungen, die überlegene physikalische Eigenschaften aufweisen, einschließlich gesteigerter Kratzfestigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit. Die Erfindung bezieht sich auch auf das Verfahren zur Herstellung derartiger Polyolefinmischungen und auf aus solchen Polyolefinmischungen hergestellte Gegenstände.

TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND

[0002] In zahlreichen Anwendungen, wie in vielen in der Automobilindustrie, wird ein Polymermaterial benötigt, das ein gutes Ausmaß an Kratzfestigkeit, ausbalanciert mit Steifigkeit und Schlagzähigkeit, aufweist. Diese Eigenschaften tendieren jedoch zu Schwankungen, sodaß Bemühungen, eine Eigenschaft zu verbessern, häufig zu einer Verschlechterung einer oder beider anderen Eigenschaften führen.

[0003] Zufolge ihrer Festigkeit, Umweltbeständigkeit und Verarbeitbarkeit sind Polypropylengemische in zahlreichen unterschiedlichen Anwendungen von Nutzen. Während hochkristallines Polypropylen eine gute Beschädigungs- und Kratzfestigkeit zeigt, besitzt es nicht die bei zahlreichen wichtigen Anwendungen benötigte Schlagzähigkeit, wie in der Herstellung von Kraftfahrzeugteilen. Es wurden spezielle Polymermaterialien entwickelt, die dieses Problem zum Teil überwinden können.

[0004] Versuche, den Mangel an Schlagzähigkeit von Polypropylen durch Mischen mit die Schlagfähigkeit modifizierenden Copolymeren von Ethylen und anderen α -Olefinen, mit Terpolymeren aus Ethylen, anderen α -Olefinen und Dienen zu heilen, waren nicht vollständig erfolgreich. Elastomer-modifizierte Polypropylenmischungen, die auch als thermoplastische Polyolefine bekannt sind, haben den Vorteil einer verbesserten Zähigkeit, insbesondere für die Tieftemperatur-Schlagzähigkeit. Sie werden in großem Umfang für geformte Gegenstände verwendet, wie Kraftfahrzeugteile, Spielsachen, Möbel und Wohngegenstände. Obgleich die Schlagzähigkeit dieser Zusammensetzungen durch diese Modifizierungsmittel verbessert wird, hat sich gezeigt, daß die Kratzfestigkeit abnimmt. Das heißt, die Kratzfestigkeit von Polypropylenmischungen, die Schlagzähigkeitsmodifikatoren, wie Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Terpolymere, Ethylen-Buten-Copolymere oder Ethylen-Octen-Copolymere einschließen, ist schlecht.

[0005] Als Gegenmaßnahme wurde ein Steigern der Kristallinität des Polypropylens zur Erzielung einer härteren Oberfläche und/oder ein Zusetzen von hartem mineralischem Füllstoff zu diesen Mischungen versucht, ohne durchschlagenden Erfolg. Eine konventionelle Methode zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften beruht auf der Anwendung von anorganischem teilchenförmigem Material. Eine gleichmäßige Verteilung dieser Teilchen ist jedoch schwierig zu erreichen, und dies führt zu ungleichmäßigen Oberflächeneigenschaften in derartigen Produkten. Die Anwendung dieser Teilchen tendiert auch zur Beeinträchtigung anderer wünschenswerter physikalischer Eigenschaften des Polyolefins, was zu einem Verlust an Schlagfestigkeit und/oder Zähigkeit führt. Ein Entbinden dieser Teilchen aus dem Polyolefinsystem trägt auch zu einem unerwünschtem Streiß-Weißwerden bei.

[0006] Eine weitere konventionelle Methode zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften verschiedener Gegenstände beruht auf einem Auftragen von Acrylpolymeren oder -beschichtungen auf einen Gegenstand und auf dem anschließenden Härten des Polymers oder der Beschichtung mit einer Bestrahlungsquelle, wie Ultraviolettstrahlung.

[0007] Ein Verfahren zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Polyolefinen wird im US-Patent Nr. 4,000,216 beschrieben, das eine extrudierbare, verformbare oder hitzeverformbare Mischung aus einem thermoplastischen Polymer und einem die Oberfläche verändernden Mittel aus wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Monomer für dieses thermoplastische Polymer offenbart, worin das die Oberfläche ändernde Mittel vernetzte Polymerteilchen mit einer mittleren Größe von 1 bis 30 μm aufweist. Das die Oberfläche ändernde Mittel wird vorzugsweise durch eine Endpolymerisation hergestellt, die mit einem zu ändernden, verträglichen Polyolefin angewendet wird.

[0008] Die europäische Patentanmeldung 0 794 225 A1 beschreibt thermoplastische Harzzusammensetzungen, die Polypropylen, ein styrolhaltiges Elastomer und Talk umfassen und die eine annehmbare Ausgewogenheit von Zähigkeit und Steifigkeit aufweisen. Die Beschreibung betont die Wichtigkeit der Verhältnisse jeder eingesetzten Komponente, um diese Ausgewogenheit zu erzielen. In der PCT-Anmeldung WO 97/38050 wer-

den für ein thermoplastisches Harz, das eine Polymerzusammensetzung auf Ethylen-Propylen-Basis, einen Kautschuk auf Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer-Basis und/oder einen vinylaromatische Verbindungen enthaltenden Kautschuk und Talk umfaßt, ähnliche ausgewogene Eigenschaften berichtet. Ein weiteres Beispiel für eine Zusammensetzung, die eine annehmbare Ausgewogenheit von Zähigkeit und Steifigkeit ergibt, wird in der japanischen Patentanmeldung 10 21 90 40 A für eine Harzzusammensetzung angegeben, die aus einem Harz auf Polyolefinbasis und einem Blockcopolymer auf der Basis von aromatischen Vinyleinheiten und Butadienmonomereinheiten besteht. Polymermischungen, die zu leichtgewichtigen und dauerhaften Gegenständen wie beispielsweise Kraftfahrzeugteilen, Spielzeug, Gehäusen für verschiedene Ausrüstungstypen und dergleichen verformt werden können, sind in der Technik allgemein bekannt.

[0009] Die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften der thermoplastischen Polyolefinmischungen können entweder durch Mischen derselben mit anderen thermoplastischen Polymeren oder durch Einbau von Materialien, die eine oder mehrere polare Gruppen aufweisen, in die Mischungen oder durch beide Maßnahmen modifiziert werden. Beispielsweise beschreibt das US-Patent Nr. 4,946,896 ein thermoplastisches Polyolefin, das 20 bis 80 Gew.-% Polypropylen; 5 bis 38 Gew.-% eines Ethylencopolymers, bestehend aus Ethylen, einer Estereinheit von entweder Alkylacrylat oder -methacrylat und aus einem ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid; und 5 bis 70 Gew.-% Ethylen-Propylen-Kautschuk umfaßt. In ähnlicher Weise beschreibt das US-Patent 4,888,391 eine Polyolefinmischung, umfassend ein Gemisch aus einem Polyolefin als der kontinuierlichen Phase mit einem Ethylen/Acrylat/Acrylsäureterpolymer als einer diskontinuierlichen Phase. Diese Mischungen auf Polyolefinbasis können mit einem Anstrich versehen werden.

[0010] Trotz dieser Formulierungen nach dem Stand der Technik verbleibt ein Bedarf nach der Erzielung von Polymermaterialien, die ein gutes Ausmaß an Beschädigungs/Kratzfestigkeit zusammen mit den Anforderungen an physikalische Eigenschaften von Steifigkeit, Festigkeit, Verarbeitbarkeit und eine gute, für verschiedene Anwendungen erforderliche Tieftemperatur-Schlagzähigkeit aufweisen. Die vorliegende Erfindung stellt bestimmte Mischungen zur Verfügung, die diesen Anforderungen genügen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyolefinmischung, umfassend von etwa 1 bis 99 Gew.-% eines Polyolefinmetallsalzes auf Propylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem ersten hydrophilen Rest funktionalisierten propylenhaltigen Polymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des ersten hydrophilen Restes ausreichenden Menge vorliegt, und von etwa 1 bis 99 Gew.-% eines Polyolefinmetallsalzes auf Ethylenbasis, das ein Reaktionsprodukt aus einem mit einem zweiten hydrophilen Rest funktionalisierten Copolymer und wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des zweiten hydrophilen Restes ausreichenden Menge vorliegt.

[0012] In einer bevorzugt Ausführungsform macht das Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis etwa 25 Gew.-% bis 80 Gew.-% des Gemisches aus und das Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis macht etwa 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% der Mischung aus. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform macht das Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis etwa 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Mischung aus und das Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis macht etwa 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Mischung aus, wobei die Mischung gegebenenfalls zusätzlich etwa 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines propylenhaltigen Homopolymers oder Copolymers umfaßt.

[0013] In einer Ausführungsform umfassen der erste und der zweite hydrophile Rest jeweils ein ethylenisch ungesättigtes Carbonsäuremonomer. Vorzugsweise können der erste und der zweite hydrophile Rest jeweils unabhängig Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder ein Gemisch davon umfassen.

[0014] In einer Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung zusätzlich ein halbkristallines propylenhaltiges Polymer in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das halbkristalline propylenhaltige Polymer in einer Menge von etwa 5 bis etwa 45 Gew.-% zugegen. In noch einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung zusätzlich ein halbkristallines propylenhaltiges Polymer in einer Menge von größer als 50 bis etwa 80 Gew.-%.

[0015] Die Polyolefinmischung kann zusätzlich etwa 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% eine Copolymers aus Ethylen und einem α -Olefin umfassen, von denen wenigstens eines mit einem dritten hydrophilen Rest funktionalisiert ist. In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das α -Olefin wenigstens eines von Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen und Gemischen davon, und das Copolymer ist wenigstens partiell mit wenigstens einem Metallion neutralisiert. In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmi-

schung weiterhin eine zähmachende Komponente in einer Menge von bis zu etwa 40 Gew.-%, wobei die zähmachende Komponente halbkristalline oder statistische Copolymere aus Ethylen und einem α -Olefin und gegebenenfalls wenigstens einem Dien umfaßt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Dien nicht konjugiert und umfaßt wenigstens eines von geradkettigen Dienen; cyclischen Dienen; oder verbrückten cyclischen Dienen. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform liegt entweder das geradkettige Dien vor und umfaßt 1,4-Hexadien, liegt das cyclische Dien vor und umfaßt wenigstens eines von Cyclooctadien oder Dicyclopentadien, oder es liegt das verbrückte cyclische Dien vor und umfaßt Ethylidennorbornen, oder es liegt eine Kombination davon vor.

[0016] Die Polyolefinmischung kann weiterhin ein Grenzflächenmodifizierungsmittel aus einem Styrolblockcopolymer, einem statistischen Styrolcopolymer oder Gemischen davon umfassen, die in einer Menge von etwa 0,1 bis 40 Gew.-% der Polyolefinmischung zugegen sind. In einer Ausführungsform umfaßt das Styrolblockcopolymer Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Buten-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren, Styrol-Isopren-Styrol, alpha-Methylstyrol-Butadien-alpha-Methylstyrol, alpha-Methylstyrol-Isopren-alpha-Methylstyrol, Styrol-(Ethylen-Buten)-Styrol, Styrol-(Ethylen-Propylen)-Styrol, Styrol-(Ethylen-Buten), Styrol-(Ethylen-Propylen), Styrol-Buten-Styrol, Styrol-Buten, hydrierte Variationen davon oder Kombinationen davon. In einer weiteren Ausführungsform hat das statistische Styrolcopolymer aus Ethylen und Styrol eine blockartige Comonomerverteilung.

[0017] Die Polyolefinmischung kann auch einen mineralischen Füllstoff einschließen, der typisch in einer Menge von etwa 1 bis 40 Gew.-% der Polyolefinmischung zugegen ist. In einer weiteren Ausführungsform ist der Füllstoff in einer Menge von etwa 1 bis 25 Gew.-% zugegen. In einer Ausführungsform kann der mineralische Füllstoff wenigstens eines von Talk, Calciumcarbonat, Wollastonit, Aluminiumoxidtrihydrat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kohlenstoffrußen, Metallfasern, Borfasern, keramischen Fasern, Polymerfasern, Kaolin, Glas, Keramik, Kohlenstoff- oder Polymermikrokugeln, Siliciumoxid, Glimmer, Glasfaser, Kohlenstofffaser, Ton oder Gemischen davon umfassen.

[0018] Das eine oder die mehreren, in der Polyolefinmischung vorliegenden Metallionen) umfaßt bzw. umfassen wenigstens eines von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Blei, Zinn, Zink, Aluminium oder Gemischen davon.

[0019] Die Erfindung betrifft auch Gegenstände, die die vorstehenden Polyolefinmischungen einschließen, sowie Verfahren zur Herstellung derartiger Gegenstände. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes gemäß der Erfindung erfolgt durch Schmelzmischen eines Polyolefinmetallsalzes auf Propylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem ersten hydrophilen Rest funktionalisierten propylenhaltigen Polymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des ersten hydrophilen Restes ausreichenden Menge zugegen ist, mit einem Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem zweiten hydrophilen Rest funktionalisierten Ethylencopolymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des zweiten hydrophilen Restes ausreichenden Menge zugegen ist, zur Ausbildung einer Mischung, wobei das Schmelzmischen bei einer ausreichend hohen Temperatur erfolgt, sodaß jedes Polymer zumindest teilweise geschmolzen ist, und durch Verformen der Mischung zu einem Gegenstand, der eine Außenoberfläche aufweist, worin die Oberfläche des Gegenstandes, wenn sie einer Last von 20 Newton ausgesetzt wird, einen Wert von kleiner als 2,5 auf der Kratzerbewertungsskala aufweist und keine Rippen oder Risse zeigt.

[0020] Das Verfahren zur Schaffung der Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis kann die Schritte eines Inkontaktbringens eines propylenhaltigen Polymers und eines einen hydrophilen Rest aufweisenden organischen Monomers unter solchen Bedingungen einschließen, daß die Propylenpolymere mit dem hydrophilen Rest funktionalisiert werden, der dann mit Metallionen neutralisiert wird, um ein Reaktionsprodukt auszubilden. In ähnlicher Weise kann das Verfahren zur Ausbildung von Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis die Schritte eines Inkontaktbringens eines ethylenhaltigen Polymers mit einem einen hydrophilen Rest aufweisenden organischen Monomer unter solchen Bedingungen, daß die Ethylenpolymere mit dem hydrophilen Rest funktionalisiert werden, und danach ein Neutralisieren mit Metallionen zur Ausbildung eines Reaktionsproduktes umfassen. Das reaktive Mischen kann in einem Extruder vorgenommen werden. Der Schritt des Neutralisierens des Reaktionsproduktes mit Metallionen kann annähernd gleichzeitig mit dem Schritt des Mischens der Komponenten in einem Doppelschneckenextruder ausgeführt werden. Das Verfahren des Inkontaktbringens eines propylenhaltigen Polymers und des Inkontaktbringens eines ethylenhaltigen Polymers mit einem einen hydrophilen Rest aufweisenden organischen Monomer unter solchen Bedingungen, daß die Propylen- und Ethylenpolymere mit dem hydrophilen Rest funktionalisiert werden, kann in einer einzigen Reaktionsmasse ausgeführt werden.

[0021] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung können aus der nachfolgenden eingehenden Beschreibung entnommen werden, die in Verbindung mit der nachfolgend beschriebenen Zeichnung zur Verfügung gestellt wird:

[0022] [Fig. 1](#) ist eine optische Darstellung der Kratzerbewertungsskala.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0023] Wie hier verwendet, sofern nichts anderes angegeben wird, bezieht sich der Ausdruck "Prozent" auf Gewichtsprozent eines Polymers in dem Polymeranteil, d.h. ohne Einbeziehung von anorganischen Füllstoffen und dergleichen, einer Zusammensetzung oder Mischung.

[0024] Wie hierin verwendet, schließt der Ausdruck "Polymer" Homopolymere, Copolymere (einschließlich Terpolymere) und dergleichen ein. "Propylenpolymer" und "Ethylenpolymer" können ein Polymer bezeichnen, das eine beliebige Menge an Propyleneinheiten bzw. Ethyleneinheiten einschließt. In einer Ausführungsform schließt der Ausdruck Polymere ein, worin Propylen das in einer Konzentration von wenigstens etwa 50 Prozent vorliegende Monomer ist.

[0025] Wie hier verwendet, schließt der Ausdruck "funktionalisiertes Polyolefin", beispielsweise "funktionalisiertes Polypropylen", sowohl Ionomere, Copolymere von Olefinen mit hydrophile Reste enthaltenden Monomeren, mit einem organischen Monomer, das einen hydrophilen Rest aufweist, gepfropfte Polyolefine als auch Polyolefinmetallsalze ein.

[0026] Wie hier verwendet, soll der Ausdruck "Ionomer" ein Metallsalz eines Copolymers von Ethylen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren umfassen.

[0027] Wie hier verwendet, ist der Ausdruck "Polyolefinmetallsalz", mit einem spezifischen, vorangestellten Monomer, beispielsweise ein "Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis", ein Reaktionsprodukt eines propylenhaltigen Polymers mit einem organischen Monomer, das einen hydrophilen Rest aufweist, der zumindest partiell mit einem Metallion neutralisiert ist. Typisch ist ein Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis ein Polymer, worin das Polyolefinmonomer, z.B. Polypropylen, in einem Polyolefin mit einer Konzentration von wenigstens etwa 80%, vorzugsweise wenigstens etwa 95% vor dem Funktionalisieren des Polyolefins zugegen ist, und worin das Polyolefin dann mit einem oder mit mehreren hydrophilen Resten wie carbonsäurehaltigen oder anderen, hydrophile Reste enthaltenden ungesättigten Monomeren funktionalisiert worden ist, d.h. mit Maleinsäureanhydrid. Diese funktionalisierte Polyolefin wird vorteilhaft zumindest partiell mit einem Metallion neutralisiert.

[0028] Der Ausdruck "etwa", wie er hier verwendet wird, soll generell so verstanden werden, daß er sich auf beide Zahlen in einem Zahlenbereich bezieht. Darüber hinaus sollen alle Zahlenbereiche hier so verstanden werden, daß jeder ganze Wert innerhalb des Bereiches eingeschlossen ist.

[0029] In einer Ausführungsform umfassen die Polyolefinmischungen Polyolefinhomopolymere und/oder -copolymere, Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis. Vorzugsweise sind die Polyolefinhomopolymere und/oder -copolymere Polypropylen.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform schließen die Polyolefinmischungen Polypropylenhomopolymere und/oder -copolymere, Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis ein. In noch einer weiteren Ausführungsform umfassen die Polyolefinmischungen Polypropylenhomopolymere und/oder -copolymere, Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und/oder Copolymere von Propylen und Carbonsäuremonomeren und Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis und/oder Ethylenionomere. In diesen Ausführungsformen kann die Polyolefinmischung beispielsweise über 50 Gew.-% bis zu etwa 80 Gew.-% Propylenpolymere enthalten; etwa 1% bis 50% Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis; und etwa 5% bis 49% Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis. Vorzugsweise enthält die Polyolefinmischung etwa 53% bis 70% Propylenpolymere; etwa 2% bis 30% Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis; und etwa 15% bis 35% Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis. Noch weiter bevorzugt enthält die Polyolefinmischung etwa 57% bis 68% Propylenpolymere; etwa 5% bis 20% Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und etwa 20% bis 30% Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis.

[0031] Die Polyolefinmetallsalze können beispielsweise ein mit wenigstens etwa 0,3%, vorzugsweise wenigstens 0,5% hydrophilen organischen Verbindungen funktionalisiertes Polyolefinrückgrat umfassen, auf der Basis des vereinigten Gewichtes aus dem Polyolefin und den hydrophilen organischen Verbindungen.

[0032] In noch einer weiteren Ausführungsform schießen die Polyolefinmischungen ein propylenhaltiges Polymer; ein Reaktionsprodukt eines mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, der mit einem Metallion neutralisiert wird, funktionalisierten propylenhaltigen Polymers; und ein Reaktionsprodukt eines ungesättigten ethylenhaltigen Polymers ein, das mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, der mit einem Metallion neutralisiert wird, funktionalisiert worden ist.

[0033] In noch einer weiteren Ausführungsform umfassen die Polyolefinmischungen ein Reaktionsprodukt eines propylenhaltigen Polymers, das mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren oder Anhydriden oder beiden, funktionalisiert worden ist, welcher Rest wenigstens partiell mit einem Metallion neutralisiert worden ist; und ein Reaktionsprodukt eines ungesättigten ethylenhaltigen Polymers, das mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren oder Anhydriden oder beiden, funktionalisiert worden ist, welcher hydrophile Rest wenigstens teilweise mit einem Metallion neutralisiert worden ist.

[0034] In jeder der vorstehenden Ausführungsformen kann bzw. können in vorteilhafter Weise ein oder mehrere Copolymere von Styrol mit einem oder mit mehreren Olefinen; Polypropylenhomo- oder -copolymere; ein Reaktionsprodukt von ungesättigten Copolymeren aus Ethylen und wenigstens einem α -Olefin, das mit einem hydrophilen Rest funktionalisiert und mit einem Metallsalz neutralisiert worden ist; Copolymere von Ethylen und einem α -Olefin, fakultativ einschließlich wenigstens eines Diens; und ein thermoplastisches Elastomer, wie ein Styrolblockcopolymer, miteinbezogen werden.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Polyolefinmischungen Ionomere auf Ethylenbasis und/oder Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis, propylenhaltige Polymere, die mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, funktionalisiert worden sind, welcher Rest wenigstens partiell mit einem Metallion neutralisiert worden ist, und/oder Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und Copolymere von Styrol und Olefinen einschließen.

[0036] Die Polyolefinmischungen der vorliegenden Erfindung weisen eine hervorragende Kratzfestigkeit, eine hohe Steifigkeit und Zähigkeit auf. Diese Mischungen können auch in vorteilhafter Weise mit einem Anstrich versehen werden.

[0037] Die nachfolgende Diskussion betrifft vorwiegend Polymere auf Propylen- und Ethylenbasis, für den Fachmann ist aber die Anwendbarkeit auf analoge Polyolefinsysteme leicht ersichtlich, die ebenfalls in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen.

[0038] Die erste Komponente kann ein propylenhaltiges Polymer einschließen, vorzugsweise ein Propylenhomopolymer. Diese Komponente kann auch ein Copolymer von Propylen mit wenigstens einem weiteren Olefin umfassen, beispielsweise Ethylen; 1-Buten; 1-Penten; 1-Hexen; 2-Methyl-1-propen; 3-Methyl-1-penten; 4-Methyl-1-penten; 3,3-Dimethyl-1-buten; 2,4,4-Trimethyl-1-penten; 5-Methyl-1-hexen; und/oder 1,4-Ethyl-1-hexen; oder Gemische davon. In einer Ausführungsform wird es bevorzugt, daß das propylenhaltige Polymer ein halbkristallines Propylenhomopolymer ist.

[0039] In einer Ausführungsform liegt das Propylenpolymer in einer Menge von etwa 1 bis 80 Gew.-% vor. In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung diese fakultative erste Komponente, die typisch ein Homopolymer und/oder ein Copolymer von Propylen ist, in einer Menge von bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis 49 Gew.-% und stärker bevorzugt etwa 7 bis 45 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Propylenhomo- oder copolymer in einer Menge von etwa 20 bis 30 Gew.-% vor. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung diese fakultative erste Komponente, die typisch ein Homopolymer und/oder ein Copolymer von Propylen ist, in einer Menge von über 50 Gew.-%, vorzugsweise von über 51 Gew.-% bis zu etwa 80 Gew.-% und stärker bevorzugt von etwa 55 bis 75 Gew.-%.

[0040] In einer Ausführungsform sind zwei zur Bildung der Polyolefinmischung verwendete Komponenten funktionalisierte Polyolefine. Sowohl funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis als auch auf Propylenbasis werden in vorteilhafter Weise in die Mischung eingebracht. Diese funktionalisierten Polyolefine können Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis, Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis, Ethylenionomere, mit einer funktionellen Gruppe gepfropfte ethylenhaltige Polymere, mit einer funktionellen Gruppe gepfropfte propylenhaltige

Polymere und/oder Copolymere von Propylen mit Carbonsäuremonomeren einschließen. Die Polyolefinmischung kann etwa 1 Gew.-% bis 99 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Propylenbasis, vorzugsweise etwa 25 Gew.-% bis 70 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Propylenbasis und stärker bevorzugt etwa 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Propylenbasis umfassen. Die gleichen Konzentrationen sind auf Ausführungsformen anwendbar, die Copolymere von Propylen und Carbonsäuremonomeren einschließen, die entweder teilweise oder vollständig funktionalisierte Polyolefine auf Propylenbasis ersetzen können. Selbstverständlich können weitere Propylenhomopolymere oder -copolymere in die beiden funktionalisierten Polyolefin Komponenten einbezogen werden.

[0041] Die Polyolefinmischung schließt etwa 1 Gew.-% bis 99 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis, vorzugsweise etwa 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis und stärker bevorzugt etwa 7 Gew.-% bis 55 Gew.-% funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis ein. Die gleichen Konzentrationen sind auf Ethylenionomere umfassende Ausführungsformen anwendbar, die entweder partiell oder vollständig funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis ersetzen können.

[0042] Es wird angenommen, daß das Polypropylen, teilweise infolge seiner hohen Kristallinität, eine hervorragende Kratzerbeständigkeit aufweist. Reines Polypropylen hat jedoch in typischer Weise eine geringe Schlagfestigkeit. Üblicherweise verbessert die Zugabe von Ethylencopolymer die Schlagfestigkeit, tendiert jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der Kratz- und Beschädigungsbeständigkeit. Ein thermisch reversibles ionisches Vernetzen von Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis und/oder Ethylenionomeren ermöglicht eine hervorragende Entropieerholung nach der Deformation, was eine gesteigerte Beschädigungs- und Kratzbeständigkeit gegenüber Ethylenpolymere einschließenden Mischungen ergibt. Ethylenionomere und Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis zeigen gute Schlagfestigkeitseigenschaften bei niedrigen Temperaturen von sich aus. Eine Mischung aus Polypropylen und Ethylenionomeren oder Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis neigt jedoch zu einer schlechten Schlagfestigkeit infolge der Inkompatibilität zwischen den beiden Komponenten.

[0043] Ohne durch eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird nun angenommen, daß die Verträglichkeit von Polyolefinen, im speziellen von Polypropylen, mit Ethylenionomeren und/oder Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis durch das Vorliegen von Polyolefinmetallsalzen auf Propylenbasis stark gefördert wird. Die physikalischen Eigenschaften von heterogenen Polymermischungen werden durch die Grenzflächeninteraktionen zwischen verschiedenen Phasen gesteuert. Es wird angenommen, daß dieses Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis die Dispersion der Zusammensetzung fördert und Grenzflächenwechselaktionen steigert, was zu einer unerwartet überlegenen Verstärkung führt, ohne die Zähigkeit in negativer Weise zu beeinflussen. Diese Interaktionen beeinflussen signifikant die Mischungsmorphologie, die Dispersion und die Verteilung der Polymerphasen. Die Aufnahme von Polyolefinmetallsalzen auf Propylenbasis in eine Mischung aus Polypropylen und Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis verbessert signifikant die Grenzflächenfestigkeit der Polymerphasen, möglicherweise zurückzuführen auf ionische Bindung, und ergibt ein thermoplastisches Harz mit einer hervorragenden Ausgewogenheit von Kratzbeständigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit.

[0044] In einer Ausführungsform sind die funktionalisierten Polyolefine ausschließlich Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis und Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis, die als Reaktionsprodukte gebildet worden sind, wenn funktionalisierte Polyolefine auf Ethylenbasis und funktionalisierte Polyolefine auf Propylenbasis zumindest partiell mit einem Metallion neutralisiert werden.

[0045] Es wird bevorzugt, daß die Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis und die Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis aus halbkristallinen Propylenhomopolymeren bzw. aus Ethylen gebildet werden. Die resultierenden Polyolefinmetallsalzkomponenten auf Propylenbasis und/oder die Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis können halbkristallin sein, wie zuvor definiert.

[0046] Die Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis dieser Erfindung haben bevorzugt ein Rückgrat aus einem Homopolymer oder aus einem oder mehreren Copolymeren von Propylen und bis zu etwa 20 Mol-% Ethylen oder einem anderen α -Olefin mit bis zu etwa 12 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise kann das Copolymer wenigstens ein anderes Olefin sein, beispielsweise Ethylen; 1-Buten; 1-Penten; 1-Hexen; 2-Methyl-1-propen; 3-Methyl-1-penten; 4-Methyl-1-penten; 3,3-Dimethyl-1-buten; 2,4,4-Trimethyl-1-penten; 5-Methyl-1-hexen und/oder 1,4-Ethyl-1-hexen, oder Mischungen davon. Falls es sich um ein Copolymer handelt, kann dieses Polyolefinrückgrat statistisch verteilt, geblockt oder gepfropft sein. Wenigstens ein Teil dieses Polyolefinrückgrats ist vorzugsweise mit einer ungesättigten organischen Verbindung gepfropft, die wenigstens eine Unsättigungsstelle und wenigstens eine Carbonyl- oder Carboxylgruppe oder eine andere hydrophile Gruppe einschließt.

[0047] In einer Ausführungsform haben die Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein Rückgrat aus einem Homopolymer oder einem oder mehreren Copolymeren von Ethylen und bis zu etwa 20 Mol-% Propylen oder anderem α -Olefin mit bis zu etwa 12 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise kann das Copolymer wenigstens ein anderes Olefin sein, beispielsweise Propylen; 1-Buten; 1-Penten; 1-Hexen; 2-Methyl-1-propen; 3-Methyl-1-penten; 4-Methyl-1-penten; 3,3-Dimethyl-1-buten; 2,4,4-Trimethyl-1-penten; 5-Methyl-1-hexen und/oder 1,4-Ethyl-1-hexen; oder Mischungen davon. Wenn es sich um ein Copolymer handelt, kann dieses Polyolefinrückgrat statistisch aufgebaut, geblockt oder gepfropft sein. Wenigstens ein Teil des Polyolefinrückgrats ist vorzugsweise mit einer ungesättigten organischen Verbindung gepfropft, die wenigstens eine Unsatigungsstelle und wenigstens eine Carbonyl oder Carboxylgruppe oder eine andere hydrophile Gruppe einschließt.

[0048] Sofern vorhanden, würden diese funktionellen Reste dem Polyolefinrückgrat in einer Menge von wenigstens etwa 0,01%, vorzugsweise von wenigstens etwa 0,1% und stärker bevorzugt von wenigstens etwa 0,5%, bezogen auf das vereinigte Gewicht des Polymers und der hydrophilen organischen Verbindung, zugesetzt werden. Die Maximalmenge an Gehalt an ungesättigter organischer Verbindung kann nach Wunsch variiert werden, sollte aber typisch etwa 25% nicht überschreiten, häufig etwa 10% nicht überschreiten und meistens etwa 5% nicht übersteigen. Zu typischen Polyolefinmetallsalzen zählen P/Y-Copolymere, worin: P das olefinische Rückgrat darstellt, wie Propylen und/oder Ethylen, und Y das funktionelle Comonomer bezeichnet, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, das in einer Menge von etwa 0,01% bis 20%, vorzugsweise etwa 0,5% bis 5% des Polymers vorliegt.

[0049] Eine ungesättigte hydrophile organische Verbindung kann auf das Grundpolymer nach jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten Technik aufgepfropft werden, wie jener, die im US-Patent Nr. 3,236,917 und im US-Patent Nr. 5,194,509 gelehrt werden, die beide durch Bezugnahme hier eingeschlossen werden. Beispielsweise wird in dem '917-Patent das Grundpolymer in einen Zweiwalzenmischer eingebracht und bei einer Temperatur von 60°C gemischt. Dann wird die ungesättigte organische Verbindung zusammen mit einem Freiradikalinitiator zugesetzt, wie beispielsweise Benzoylperoxid, und die Komponenten werden bei 30°C vermischt, bis das Pfropfen abgeschlossen ist. Im '509-Patent ist die Vorgangsweise ähnlich, außer daß die Reaktionstemperatur höher liegt, beispielsweise 210° bis 300°C, und daß kein freiradikalischer Initiator verwendet wird.

[0050] Eine alternative Pfropfmethode wird im US-Patent Nr. 4,950,541 gelehrt, deren Offenbarung durch Bezugnahme hier eingeschlossen wird, durch Anwendung eines Doppelschnecken-Devolatisierungsextruders als Mischvorrichtung. Das Grundpolymer und die ungesättigte organische Verbindung werden im Extruder bei Temperaturen, bei denen die Reaktanten geschmolzen sind, und in Gegenwart eines Freiradikalinitiators vermischt und zur Umsetzung gebracht. Vorzugsweise wird die ungesättigte organische Verbindung in eine Zone injiziert, die innerhalb des Extruders unter Druck gehalten wird.

[0051] In einer Ausführungsform umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Polyolefinmetallsalzen zur Ausbildung eines Reaktionsproduktes, indem zunächst Polyolefine mit einem oder mit mehreren hydrophilen Monomeren funktionalisiert werden, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure.

[0052] Jedes hydrophile Monomer, das neutralisiert werden kann, wie ungesättigte Carbonsäuremonomere, kann in der Herstellung von funktionalisierten Polyolefinen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Repräsentative ungesättigte organische Verbindungen, die wenigstens eine Carbonylgruppe aufweisen, umfassen die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Anhydride, Ester und ihre Salze, sowohl Metallsalze als auch Nichtmetallsalze. Vorzugsweise schließt die organische Verbindung eine mit der Carbonylgruppe konjugierte ethylenische Unsatigung ein. Zu repräsentativen Verbindungen zählen Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, α -Methylcrotonsäure, Zimtsäure und ähnliche Säuren und deren Anhydrid-, Ester- und Salzderivate, falls zutreffend.

[0053] Es können Kombinationen von funktionalisierenden Verbindungen verwendet werden, wie Methacrylat-Vinylacetat-Gemische oder Acrylsäure/Methacrylsäure-Gemische.

[0054] Vorzugsweise werden Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure oder Kombinationen davon verwendet.

[0055] Das funktionalisierte Polyolefin wird dann vorteilhaft mit wenigstens einem Metallion neutralisiert, typisch einer alkali- oder erdalkalihältigen Verbindung, typisch einem Salz oder einer Base, um die funktionali-

sierten Polyolefinmetallsalze auszubilden. Vorzugsweise wird der Säurerest bzw. werden die Säurereste auf jedem der Ionomere und der funktionalisierten Polyolefinmetallsalze in einer Mischung gemäß der vorliegenden Erfindung zu etwa 30 bis 100%, vorzugsweise zu wenigstens etwa 40%, stärker bevorzugt zu wenigstens etwa 60 neutralisiert. Der Säurerest wird vorzugsweise mit einem Alkalimetall oder einem Erdalkalimetall neutralisiert, doch können andere Kationen oder Gemische davon verwendet werden. Beispiele für geeignete Kationen umfassen Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Blei, Zinn, Zink, Aluminium oder eine Kombination derartiger Kationen. Die bevorzugten Kationen sind Zink, Lithium, Natrium, Calcium und Magnesium. Diese Kationen werden vorzugsweise als Basen zugesetzt, um den Neutralisationsgrad von Säureresten zu erhöhen. Beispiele für Metallionen enthaltende Verbindungen umfassen Natriumcarbonat, Zinkacetatdihydrat, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Zinkstearat und Calciumstearat. Die Metallionen enthaltenden Verbindungen schließen wenigstens etwa 0,01 Teile pro Hundert (parts per hundred, pph) und nicht mehr als 50 pph der Verbindung der vorliegenden Erfindung ein.

[0056] In einer Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung Copolymere von Propylen und Carbonsäuremonomeren, die teilweise oder vollständig die Polyolefinmetallsalze auf Propylenbasis ersetzen. In einer anderen Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung Ethylenionomere, die teilweise oder zur Gänze die Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis ersetzen. In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung ethylenhaltige Polymere, die mit einer funktionellen Gruppe gepfropft sind und die teilweise oder zur Gänze die Polyolefinmetallsalze auf Ethylenbasis ersetzen. In noch einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Polyolefinmischung die erste Grundkomponente, beispielsweise Polypropylen, und die zweite und die dritte Komponente sind Polyolefinmetallsalze von sowohl Ethylen als auch Propylen.

[0057] Das polyolefinische Ionomer umfaßt P/X/Y-Copolymere, worin: P das Olefincomonomer ist, wie Propylen und/oder Ethylen; X ein weichmachendes Comonomer ist, wie Acrylat oder Methacrylat, das in einer Menge von bis zu etwa 10%, vorzugsweise bis zu etwa 2% des Polymers zugegen ist; und Y das funktionelle Comonomer ist, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, das in einer Menge von etwa 0,01% bis 20%, vorzugsweise etwa 0,5% bis 5% des Polymers zugegen ist.

[0058] Ionomerharze, beispielsweise jene, die unter der Handelsmarke SURLYN™ von E. I. DuPont de Nemours and Co. von Wilmington, Delaware, vertrieben werden, sind zur Anwendung in den Mischungen geeignet. Diese Ionomerharze sind ein Copolymer eines Olefins mit einer alpha, beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, worin 10 bis 90% der Carbonsäuregruppen durch ein Metallion neutralisiert sind, siehe beispielsweise das US-Patent Nr. 3,264,272. Im Handel erhältliche Ionomerharze umfassen typisch Copolymere von Ethylen mit Methacrylsäure oder Acrylsäure. Diese Ionomerharze unterscheiden sich generell durch die Metallionentypen, die Säuremenge und den Neutralisationsgrad.

[0059] Geeignete Ethylenionomere umfassen, ohne darauf einschränkt zu sein, Ethylen/Acrylsäure-Ionomere, Ethylen/Methacrylsäure-Ionomere, Ethylen/Acrylsäure/n-Butylacrylat-Ionomere, Ethylen/Methacrylsäure/Isobutylacrylat-Ionomere, Ethylen/Acrylsäure/Isobutylacrylat-Ionomere, Ethylen/Methacrylsäure/n-Butylmethacrylat-Ionomere, Ethylen/Acrylsäure/Methylmethacrylat-Ionomere, Ethylen/Acrylsäure/Methylacrylat-Ionomere, Ethylen/Methacrylsäure/Methylacrylat-Ionomere, Ethylen/Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Ionomere, Ethylen/Acrylsäure/n-Butylmethacrylat-Ionomere und Kombinationen davon.

[0060] Die Art und Weise, nach der Ionomeren hergestellt werden, ist in der Technik bekannt. Das Ionomer kann durch Zusetzen des einen hydrophilen Rest enthaltenden organischen Monomers, auch als ionisches Monomer bezeichnet, zu der Zusammensetzung während der Herstellung der Mischungen des Polyolefinpolymers hergestellt werden.

[0061] Zu geeigneten ethylenhaltigen Polymeren, die mit einer funktionellen Gruppe gepfropft sind, zählen, ohne darauf beschränkt zu sein, Ethylen/Acrylsäure, Ethylen/Methacrylsäure, Ethylen/Acrylsäure/n-Butylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Iso-butylacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Isobutylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/n-Butylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Methylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäure/Methylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Methylacrylat, Ethylen/Methacrylsäure/Methylmethacrylat, Ethylen/Acrylsäure/n-Butylmethacrylat. Solche mit einer funktionellen Gruppe gepfropften ethylenhaltigen Polymere sind im Handel erhältlich, beispielsweise jene, die unter der Handelsmarke Nucrel™ von E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, vertrieben werden.

[0062] Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und dergleichen können unter bestimmten Umständen zu den Ethylen- und/oder Propylenmonomeren während der Polymerisation des Polyethylen und/oder der Copolymere von Propylen und Carbonsäuremonomeren zugesetzt werden.

[0063] Die Methode zur Herstellung einer Polyolefinmischung umfaßt das Bereitstellen eines propylenhaltigen Polymers; das Bereitstellen von Ionomeren und/oder Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis; das Bereitstellen etwaiger fakultativer polymerer Komponenten und das Mischen der Komponenten zur Ausbildung einer homogenen Mischung.

[0064] Eine Methode zur Herstellung von Polyolefinmetallsalzen auf Propylenbasis umfaßt die Schritte eines Inkontaktbringens eines propylenhaltigen Polymers mit einem organischen Monomer, das einen hydrophilen Rest aufweist, unter solchen Bedingungen, daß die Propylenpolymere mit dem hydrophilen Rest funktionalisiert werden, und ein Neutralisieren des Reaktionsproduktes mit Metallionen.

[0065] Eine Methode zur Herstellung von Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis umfaßt die Schritte des Inkontaktbringens eines ethylenhaltigen Polymers mit einem organischen Monomer, das einen hydrophilen Rest einschließt, unter solchen Bedingungen, daß die Ethylenpolymere mit dem hydrophilen Rest funktionalisiert werden, und ein Neutralisieren des Reaktionsproduktes mit Metallionen. Der Schritt des Neutralisierens der funktionalisierten Olefine mit Metallionen kann annähernd gleichzeitig mit dem Mischen mit den Polyolefinen vorgenommen werden. In einer Ausführungsform kann ein bereits funktionalisiertes propylenhaltiges Polymer als eine gesonderte Komponente zugesetzt werden.

[0066] Die Herstellung von Polyolefinmetallsalzen auf Propylenbasis und von Polyolefinmetallsalzen auf Ethylenbasis kann in einer einzigen Reaktionsmasse vorgenommen werden. Es versteht sich, daß derartige Umsetzungen auch in einem Einstufenverfahren unter Einsatz funktioneller oligomerer Salze durchgeführt werden können.

[0067] Eine in einer Ausführungsform der Polyolefinmischung vorliegende fakultative Komponente ist ein Copolymer oder sind funktionalisierte Polyolefine von Ethylen, Copolymeren mit hohem α -Olefingehalt und Monomeren mit einem hydrophilen Rest. Zu hohen α -Olefinen zählen beispielsweise ein α -Olefin mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen (beispielsweise 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen, Styrol usw.), vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, und meistens enthalten diese Polymere typisch Ethylen und eines oder mehrere von 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Wiederum kann die hydrophile Komponente in Typen und in Konzentrationsbereichen zugesetzt werden, ähnlich den für andere Ionomere beschriebenen Bereichen.

[0068] Die Konzentration dieser Ionomere oder funktionalisierten Polyolefine von Ethylen und hohen α -Olefincopolymeren, sofern zugegen, kann von etwa 1% bis 20%, vorzugsweise von etwa 5 bis 15% der Polyolefinmischung betragen. Diese Ionomere, sofern verwendet, werden zu der oben diskutierten Komponentenmischung zugesetzt.

[0069] Eine weitere fakultative Komponente, die in einer bevorzugten Ausführungsform der Polyolefinmischung der vorliegenden Erfindung zugegen ist, ist ein Grenzflächenmodifizierungsmittel. Dieses ist vorzugsweise ein thermoplastisches Elastomer, das ein Styrolblockcopolymer einschließt. Der Ausdruck "Styrolblockcopolymer" oder "styrolisches Blockcopolymer" bezeichnet ein Elastomer, das wenigstens ein Blocksegment aus einer wiederkehrenden Styroleinheit in Kombination mit gesättigten oder ungesättigten Kautschukmonomersegmenten besitzt. Diese Komponente, sofern eingebracht, trägt zur Kompatibilisierung der Komponenten in der Mischung bei und verbessert auch signifikant die Adhäsion zwischen den Polymerphasen. Dies führt typisch zu einer Steigerung der Zähigkeit der Gesamtmischung, während die Steifigkeit beibehalten wird. Diese Komponente ist daher ein fakultatives zähmachendes Mittel.

[0070] Zu annehmbaren Styrolblockcopolymeren zählen, ohne darauf beschränkt zu sein, Copolymere von Styrol, Ethylen und einem weiteren Alken. Beispielhafte Copolymere umfassen Styrol(Ethylen-Buten)Styrol, Styrol(Ethylen-Propylen)-Styrol, Styrol(Ethylen-Buten), Styrol(Ethylen-Propylen), Styrol-Buten-Styrol, Styrol-Buten, Styrol-Butadien, Styrol-Isopren und hydrierte Varianten davon. Zu geeigneten Styrolblockcopolymeren zählen auch Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Buten-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, alpha-Methylstyrol-Butadien-alpha-Methylstyrol, alpha-Methylstyrol-Isopren-alpha-Methylstyrol und dergleichen. Die Struktur der in der vorliegenden Erfindung geeigneten Styrolblockcopolymeren kann vom linearen oder vom radialen Typ und vom Zweiblock- oder Dreiblocktyp sein. In einigen Ausführungsformen sind Styrolblockcopolymeren, die wenigstens vier unterschiedliche Blöcke oder ein Paar von zwei wiederkehrenden Blöcken aufweisen, beispielsweise wiederkehrende Styrol/Butadien- oder Styrol/Ethylen-Propylen-Blöcke, wünschenswert.

[0071] Styrolblockcopolymeren sind von Shell Chemical von Houston, Texas unter der Handelsmarke KRATON und von Phillips Petroleum Co., Inc. von Bartlesville, Oklahoma, unter der Handelsmarke K-RESIN erhältlich.

[0072] Der Kautschukteil des Styrolblockcopolymeren kann entweder ungesättigt oder gesättigt sein. Blockcopolymeren mit ungesättigten Kautschukmonomereinheiten können Homopolymere von Butadien oder Isopren und Copolymeren eines oder beider von diesen beiden Dienen mit einer kleinen Menge eines Styrolmonomers umfassen. Wenn ein solcher Block hydriert wird, ist das resultierende Produkt ein regelmäßiger Copolymerblock aus Ethylen und 1-Buten oder ist einem solchen ähnlich. Wenn das eingesetzte konjugierte Dien Isopren ist, ist das resultierende hydrierte Produkt ein regelmäßiger Copolymerblock aus Ethylen und Propylen oder ist einem solchen ähnlich. Die Hydrierung von Blockcopolymeren mit ungesättigten Kautschukmonomereinheiten kann unter Anwendung eines Katalysators bewirkt werden.

[0073] Falls verwendet, kann die Styrolblockcopolymerkomponente von etwa 0,1 bis 40%, stärker bevorzugt von etwa 1 bis 20% und noch mehr bevorzugt von etwa 5 bis 15% der Polyolefingesamt Mischung ausmachen. Selbstverständlich können Mengen von weniger als 0,1% eingesetzt werden, sie werden aber auf die Eigenschaften der Mischung wenig Einfluß haben.

[0074] Anstelle von oder zusätzlich zu dem Styrolblockcopolymer kann ein statistisches Styrolblockcopolymer aus Ethylen und Styrol eingesetzt werden. Es wird bevorzugt, daß das statistische Styrolblockcopolymer aus Ethylen und Styrol eine blockartige Comonomerverteilung aufweist. Unter blockartiger Comonomerverteilung wird verstanden, daß es mehr an wiederkehrenden Monomereinheiten gibt, als bei einer statistischen Verteilung erwartet werden würde. Eine derartige Verteilung würde durch eine statistische Verteilung von Blöcken einer Mehrzahl von Monomereinheiten erhalten werden. Diese Polymertypen kann durch Einzelstellenkatalyse hergestellt werden, d.h. Metallocenkatalyse oder Einzelstellen-Nichtmetallocen-Katalyse. Das statistische Styrolcopolymer mit einem Gehalt an Ethylen und Styrol liegt in einer Menge von etwa 0,1 bis 40%, stärker bevorzugt von etwa 1 bis 20% und noch mehr bevorzugt von etwa 5 bis 15% der Polyolefingesamt Mischung vor.

[0075] Eine weitere fakultative Komponente, die in einer bevorzugten Ausführungsform der Polyolefinmischung der vorliegenden Erfindung zugegen ist, ist eine zähmachende Komponente aus halbkristallinen oder statistischen Copolymeren von Ethylen mit einem α -Olefin, die gegebenenfalls wenigstens ein nichtkonjugiertes Dien einschließen.

[0076] Die statistischen nichtkristallinen Copolymeren aus Ethylen und α -Monoolefinen, wie Propylen, sind kautschukartige zähmachende Mittel. Die in der Praxis der Erfindung geeignete zähmachende Komponente wird typisch etwa 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis 80 Gew.-% und stärker bevorzugt etwa 50 bis 70 Gew.-% eines ersten Olefinmonomers (vorzugsweise Ethylen) und etwa 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 60 Gew.-% und stärker bevorzugt etwa 30 bis 50 Gew.-% eines zweiten α -Olefins (vorzugsweise 1-Hexen oder 1-Octen) umfassen.

[0077] Das statistische Copolymer schließt auch ein Terpolymer aus einem nichtkristallinen kautschukartigen Copolymer von zwei oder mehreren Olefinen, wie Ethylen und Propylen, und einer geringeren Menge wenigstens eines nichtkonjugierten Diens ein. Wenngleich jedes geeignete nichtkonjugierte Dien verwendet werden kann, sind die Diene vorzugsweise geradkettige Diene; cyclische Diene; verbrückte cyclische Diene; oder eine Kombination davon. Zu bevorzugten geradkettigen Dienen zählt 1,4-Hexadien. Bevorzugte cyclische Diene schließen Cyclooctadien oder Dicyclopentadien ein. Zu bevorzugten verbrückten cyclischen Dienen zählt Ethylidennorbornen. Wenn Diene zum Einsatz gelangen, kann ein beliebiges C_4 - C_{18} -Alken verwendet werden. Ein bevorzugtes Dien zur Anwendung in derartigen Terpolymeren ist Ethylidennorbornen.

[0078] Die in der Praxis der Erfindung geeignete zähmachende Copolymerkomponente, insbesondere dann, wenn wenigstens ein Dien zugegen ist, wird typisch von etwa 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis 80 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von etwa 50 bis 70 Gew.-% eines ersten Olefinmonomers (d.h. Ethylen); typisch von etwa 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis 60 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von etwa 30 bis 50 Gew.-% eines zweiten α -Olefins und typisch von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis 12 Gew.-% und stärker bevorzugt von etwa 3 bis 8 Gew.-% an nichtkonjugiertem Dien einschließen. Wenn das Copolymer wenigstens ein Dien umfaßt, ist die vorliegende Menge nicht besonders kritisch, und so niedrige Werte wie etwa 0,5% Dien können von Nutzen sein.

[0079] Als zähmachende Komponenten geeignete Verbindungen sind im Handel von Exxon Chemical Americas von Houston, Texas, unter der Bezeichnung VISTALON 404, 2727, 808 oder 878, von Uniroyal Chemical, Division der Crompton Corporation, Middlebury, Connecticut, unter der Bezeichnung ROYALENE 521, 552 oder 580, und von Dupont Dow Elastomers LLC, Wilmington, Delaware, unter der Bezeichnung NORDEL 4640, 2744 oder 3730P erhältlich. Die zähmachende Komponente umfaßt (A) ein Copolymer aus Ethylen und einem anderen α -Olefin oder (B) ein Copolymer aus Ethylen, einem anderen α -Olefin und einem Dien. Die

zähmachende Komponente verleiht der Zusammensetzung Zähigkeitseigenschaften und verbessert die Schlagfestigkeit der Mischungen.

[0080] In dieser fakultativen zähmachenden Komponente vorliegende geeignete α -Olefine können ein beliebiges C_3 - C_{18} -Olefin, vorzugsweise ein C_3 - C_{10} -Olefin umfassen. Beispielsweise sind Propylen, Buten oder Octen geeignet. In einigen Ausführungsformen wird ein Ethylen und Octen einschließendes Copolymer bevorzugt.

[0081] Die in der fakultativen zähmachenden Komponente der vorliegenden Erfindung eingesetzten Copolymere, einschließlich Terpolymere, können nach beliebigen, dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Methoden hergestellt werden, wie durch freiradikalische Additionspolymerisation, kationische oder anionische Polymerisation oder durch eine katalysatorgekoppelte Polymerisation, um nur einige wenige zu nennen. Wie dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist, kann jede dieser verschiedenen Methoden dazu verwendet werden, verschiedene Typen von Copolymeren mit zwei oder mehreren Einheiten je nach Wunsch herzustellen, wie Pfropfpolymere, Blockpolymere, statistische Polymere, usw..

[0082] Diese zähmachende Komponente liegt in einer Menge von bis zu etwa 40% der Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise von etwa 1 bis 25% und noch mehr bevorzugt von etwa 8 bis 20%, vor.

[0083] Bevorzugt umfassen die Polyolefinmischungen: ein Reaktionsprodukt eines propylenhaltigen Polymers, funktionalisiert mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, das wenigstens partiell mit einem Metallion neutralisiert ist; ein Ionomer auf Ethylenbasis und/oder ein Reaktionsprodukt eines ethylenhaltigen Polymers, funktionalisiert mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, das zumindest partiell mit einem Metallion neutralisiert ist; gegebenenfalls ein halbkristallines propylenhaltiges Polymer; ein Copolymer aus Propylen und einem α -Olefin, d.i. ein Ethylen-Propylen-Copolymer; gegebenenfalls ein Ionomer von Ethylen und hohem α -Olefinmonomeren oder ein funktionalisiertes Polyolefin, das ist ein Reaktionsprodukt von Ethylen/hohem α -Olefinpolymeren, funktionalisiert mit einem hydrophilen Rest, insbesondere Carbonsäuren, und neutralisiert mit einem Metall; gegebenenfalls eine zähmachende Komponente, die halbkristalline Copolymere von Ethylen und α -Olefin einschließt, gegebenenfalls einschließlich wenigstens eines Diens; und gegebenenfalls ein Grenzflächenmodifizierungsmittel oder zähmachendes Mittel, beispielsweise ein thermoplastisches Elastomer, wie ein Styrolblockcopolymer.

[0084] Die Polyolefinmischungen können andere eigenschaftsmodifizierende Bestandteile einschließen, in dem Ausmaß, daß das Vorliegen derartiger Additive die Leistung der Zusammensetzungen nicht stört, beispielsweise die Kratz- und Beschädigungsfestigkeit und in einigen Fällen die Bemalbarkeit. Beispielsweise zählen zu den Beispielen für fakultative modifizierende Bestandteile Verfahrenshilfsmittel, wie Calciumstearat; Primärantioxidantien, wie die phenolischen Antioxidantien IRGANOX 1010 oder 1076 (erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York), Sekundärantioxidantien, wie das Phosphit IRGANOX 168 (erhältlich von Ciba) oder das Phosphonit SANDOSTAB PEPQ (erhältlich von Clariant Corporation, Charlotte, North Carolina) oder das Phosphit ULTRANOX (erhältlich von General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, West Virginia); Ultraviolettlicht-Stabilisatoren, wie Kohlenstoffruß; gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren, wie die Tinuvin- und Chimassorb-Marken (erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York); und Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel, wie die Tinuvin-Markenartikel auf Benzotriazolbasis (erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York); und Cyasorb-Markenartikel auf Benzophenonbasis (erhältlich von Cytec Industries, Stamford, Connecticut).

[0085] Eine weitere Klasse von modifizierenden Bestandteilen sind Farbkonzentrate, die gewünschtenfalls in Konzentrationen von bis zu etwa 10%, typisch von etwa 1 bis 5% eingebaut werden können.

[0086] Ein weiteres Beispiel für eine Klasse von modifizierenden Bestandteilen sind mineralische Füllstoffe. Die mineralischen Füllstoffe können ein behandeltes oder unbehandeltes anorganisches Material sein, wie Talk, Calciumcarbonat, Wollastonit, Aluminiumoxidtrihydrat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kohlenstoffruße, Metallfasern, Borfasern, keramische Fasern, Polymerfasern, Kaolin, Glas, Keramik, Kohlenstoff- oder Polymermikrokügelchen, Siliciumoxid, Glimmer, Glasfasern, Kohlenstofffasern und/oder Ton. Der mineralische Füllstoff kann gewünschtenfalls in einer Menge von bis zu etwa 40% der Zusammensetzung und typisch von etwa 5 bis 25% zugegen sein.

[0087] Jeder fakultative Bestandteil kann mit der Mischung zusammengemischt werden, oder er kann mit den Bestandteilen während der Ausbildung der Mischung vermischt werden. Die vorliegende Erfindung schließt ein Verfahren zur Herstellung der oben angeführten Mischungen durch beispielsweise Extrusion ein. Die Polyole-

finmischungen dieser Erfindung werden nach jeder konventionellen Weise vermischt, die die Ausbildung einer verhältnismäßig homogenen Mischung sicherstellt.

[0088] Die funktionalisierten Polyolefinmetallsalze können kontinuierlich und gleichzeitig durch Schmelzblenden der Komponenten der vorliegenden Erfindung (d.h. das mit einem hydrophilen Rest funktionalisierte propylenhaltige Polymer, das mit einem hydrophilen Rest funktionalisierte ethylenhaltige Polymer und die Metallionen enthaltende(n) Komponente(n)) ausgebildet werden. Methoden zum Schmelzblenden eines Polymers mit Additiven aller Arten sind in der Technik bekannt und können typisch in der Praxis der vorliegenden Erfindung angewendet werden. Typisch werden in einem in der Praxis der vorliegenden Erfindung brauchbaren Schmelzmischvorgang die einzelnen Komponenten des Verbundes in einem mechanischen Extruder oder Mischer zusammengebracht und dann auf eine Temperatur erhitzt, die zur Ausbildung einer Polymerschmelze ausreicht. Der mechanische Mischer kann ein kontinuierlicher oder ein ansatzweiser Mischer sein. Beispiele für geeignete kontinuierliche Mischer sind Einschneckenextruder, ineinandergreifende co-rotierende Doppelschneckenextruder, wie die Werner & Pfleiderer ZSKTM-Extruder, gegenläufige Doppelschneckenextruder, wie die von LeistritzTM hergestellten Anlagen, und vor- und rücklaufende Einzelschneckenknetter, wie die BussTM-Co-Knetter. Beispiele für geeignete ansatzweise Mischer sind Doppelwalzenseitenmischer, wie die BanburyTM- oder BolingTM-Mischer.

[0089] Die Polyolefinmischung kann durch Schermischen der Komponenten der vorliegenden Erfindung in der Schmelze bei einer Temperatur hergestellt werden, die dem Schmelzpunkt des Polyolefins gleich ist oder darüber liegt. "Schmelzpunkt" ist definiert als die Übergangstemperatur erster Ordnung, bei der ein kristalliner Feststoff von einem festen Zustand zu einem fluiden Zustand übergeht. Die Temperatur der Schmelze, die Verweilzeit der Schmelze im Mischer und die mechanische Auslegung des Mixers sind einige der Variablen, die das auf die Zusammensetzung aufzubringende Scherausmaß während des Mischens steuern.

[0090] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polyolefinmischung durch Mischen des mit einem hydrophilen Rest funktionalisierten propylenhaltigen Polymers, des mit einem hydrophilen Rest funktionalisierten ethylenhaltigen Polymers und der Metallionen enthaltenden Komponente in einem modularen ineinandergreifenden co-rotierenden Doppelschneckenextruder hergestellt, wie den von LeistritzTM hergestellten Vorrichtungen. Andere Hersteller dieser Ausrüstungstypen schließen co-rotierende Doppelschneckenextruder von BerstorffTM, Werner und PfleidererTM, Japanese Steel Works und anderen ein. Der Schneckendurchmesser für diese Mischertypen kann von etwa 25 bis 300 mm variieren. Ohne durch eine Theorie gebunden zu sein, sollten kommerziell verträgliche Produktionsgeschwindigkeiten für die Endpolymermischung der vorliegenden Erfindung mit Schneckendurchmessern von wenigstens etwa 70 mm erzielbar sein.

[0091] Eine Beschreibung für einen geeigneten konventionellen Extruder kann im US-Patent 4,857,600 aufgefunden werden und umfaßt eine Reihe von Abschnitten oder Modulen, die bestimmte Mischfunktionen auf die Zusammensetzung ausüben. Die Komponenten der Polyolefinmischung werden in die Anfangsspeisezone des Extruders am Hauptspeisetrichter zugeführt. Andere Bestandteile, wie Füllstoffe, Wärmestabilisatoren und andere, wie zuvor beschrieben, können ebenfalls in den Hauptspeisetrichter des Mischextruders als Trockenpulver oder als Flüssigkeiten eingespeist werden.

[0092] Die Komponenten der Polyolefinmischung werden innerhalb eines Anfangs-Schmelz- und -Misch-Abschnittes des Extruders homogenisiert. Die Temperatur der Polymerschmelze wird durch eine Aufeinanderfolge von Knetblöcken auf gerade über den höchsten Erweichungspunkt der Polymermischung angehoben. Innerhalb dieses ersten Mischabschnittes des Extruders ist es wünschenswert, die Polymertemperatur über dem Schmelzpunkt der Polymermischung innerhalb eines Zeitrahmens des Schmelzvorganges von etwa 5 bis 20 Sekunden zu halten. Wenngleich jede geeignete Schmelztemperatur in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt der im Mischvorgang befindlichen polymeren Materialien angewendet werden kann, wird für den ersten Mischabschnitt eine Schmelztemperatur von etwa 160°C bis 180°C bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Schmelztemperatur etwa 165°C bis 175°C betragen.

[0093] Anschließend an den ersten Mischabschnitt gibt es im Extruder einen zweiten Mischabschnitt, um ein Knet- und Verteilungsmischen auszuführen, damit eine ausreichend gleichförmige Verteilung der Komponenten der Polyolefinmischung sichergestellt wird. Die Mischtemperatur in diesem Abschnitt sollte von etwa 160°C bis 270°C betragen, vorzugsweise von etwa 170°C bis 260°C. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Mischtemperatur von etwa 180°C bis 250°C betragen.

[0094] Ein weiterer Abschnitt des Mischextruders umfaßt ein Komprimieren der Schmelze vor dem Extrudieren durch eine Lochplatte. Die Schmelzkompression kann mit dem co-rotierenden Doppelschneckenextruder

bewirkt werden, oder die Schmelzkompression kann über einen entkuppelten Prozeß erfolgen, wie einen Einzelschneckenextruder oder eine Schmelze-Getriebepumpe. Am Ende des Komprimierungsabschnittes wird die Zusammensetzung typisch durch eine Lochplatte abgeführt.

[0095] In alternativer Weise können die funktionalisierten Polyolefinmetallsalze mit Polypropylen vermischt werden, um die verbesserten Polyolefinmischungen der vorliegenden Erfindung auszubilden.

[0096] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisgegenstandes, das den Schritt des Verformens der beschriebenen Polyolefinmischung zu einer gewünschten Konfiguration und Form des Herstellungsgegenstandes einschließt.

[0097] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die resultierenden verformten Mischungen und die daraus hergestellten Fertigartikel. Im Hinblick auf die gute Ausgewogenheit von Zähigkeit und Steifigkeit in den Materialien der vorliegenden Erfindung sowie auf die anderen, zuvor angeführten hervorragenden Eigenschaften eignen sich die Polyolefinmischungen der Erfindung für zahlreiche spezialisierte Anwendungen. Beispielsweise kann das Material zu Komponenten verformt werden, die in vielen Innen- und Außenteilen für Kraftfahrzeuge Anwendung finden. Das Verformen, wie hier verwendet, könnte ein Pressen und/oder Extrudieren einschließen, wobei das Spritzgießen einer Mischung aus den angeführten Komponenten bevorzugt wird.

[0098] Derartige Fertigartikel weisen eine hervorragende Kratz- und Beschädigungsbeständigkeit auf.

[0099] Die geformten Gegenstände aus den Zusammensetzungen dieser Erfindung zeigen eine hohe Beständigkeit gegenüber Kratzern und Beschädigungen. Darüber hinaus können derartige Fertiggegenstände gewünschtenfalls mit einem Anstrich versehen werden. Dies sind in bestimmten kommerziellen Anwendungen wichtige Eigenschaften, wenngleich es sich versteht, daß eine bestimmte Mischung gemäß der Erfindung nicht notwendigerweise die verbesserten Eigenschaften in all diesen Kategorien aufweisen muß.

[0100] Die Fertigartikel gemäß dieser Erfindung können nach jeder bekannten thermoplastischen Herstellungsmethode bereit werden, und insbesondere nach bekannten thermoplastischen Formgebungsverfahren, wie Spritzen, Komprimieren, Blasen, Rotationsformen, Reaktionsinjektionstechnik und anderen Formgebungsmethoden. Auch können die Fertigartikel gemäß dieser Erfindung nach bekannten Überzugsmethoden mit einem Anstrich versehen werden, einschließlich Farbsprühen und In-Form-Überzugsmethoden.

BEISPIELE

[0101] Diese und weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung können unter Bezugnahme auf die nachfolgenden Beispiele besser verstanden werden, die nur illustrativ für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind und nicht als die Erfindung beschränkend konstruiert werden sollen.

[0102] Beispiele für Mischungen nach dem Stand der Technik sind in den in Tabelle 1 dargestellten Vergleichen 1 bis 4 eingeschlossen. Repräsentative Zusammensetzungen von Mischungen der vorliegenden Erfindung und deren physikalische Eigenschaften finden sich in den Beispielen 1 bis 5, ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt. Diese Daten zeigen, daß Polyolefinmischungen mit einem breiten Bereich von physikalischen Eigenschaften unter Anwendung von Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können. Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung weisen eine hervorragende Kratz- und Beschädigungsbeständigkeit sowie eine gute Schlagfestigkeit auf.

[0103] Zur Messung der Oberflächenkratzfestigkeit wurde die Ford Labortestmethode BN 108-13 "Resistance to Scratching" für die Erfordernisse der vorliegenden Erfindung modifiziert. Die Vorrichtung umfaßt einen pneumatisch angetriebenen Schlitten mit fünf Metallfingern (Länge 250 mm). Ein Ende jedes Metallfingers ist fixiert, wogegen das andere Ende mit einer austauschbaren Kratznadel mit einer-Wolframcarbidspitze (1,0 mm Durchmesser) ausgestattet ist. Die Nadeln werden mit verschiedenen Gewichten belastet, um auf die Oberfläche des Testmaterials Standardkräfte auszuüben. Die Lasten wurden erhöht, wie in der Ford Labortestmethode vorgesehen; um den erforderlichen Kratz- oder Ritzkräften auf die Oberfläche der Proben zu entsprechen. Die Beladungskräfte sind in Newton (N) angeführt.

Kratzfinger Nr.	1	20,0 N
	2	15,0 N
	3	10,0 N
	4	5,0 N
	5	2,0 N

[0104] Die Versuchsproben werden auf Abmessungen von 100 mm × 100 mm geschnitten oder geformt und bei Raumtemperatur über 24 Stunden vor dem Testen konditioniert. Die Testplatten werden unter den fünf Metallfingern der Vorrichtung angeordnet und händisch von rechts nach links mit einer Gleitgeschwindigkeit von annähernd 100 mm pro Sekunde geführt. Sämtliche Versuche wurden für jede Platte einmal bei Raumtemperatur ausgeführt. Nach Versuchsende wurden dann die Proben optisch anhand einer numerischen Skala von 1 bis 5 bewertet:

Kratzbewertung	Beschreibung
1	kein sichtbarer Kratzer
1,5	Glanzänderung ohne Deformation
2	geringfügige Deformation
2,5	mäßige Deformation
3	geringfügige Rippenbildung im Kratzer
3,5	häufige Rippenbildung
4	kontinuierliche Rippenbildung
4,5	Stellen von Rißbildung
5	durchgehende Rißbildung

[0105] Die Bewertungen für die schwersten Stifflasten (20 N und 15 N) sind in den nachfolgenden Beispielen angeführt. Die [Fig. 1](#) ist eine optische Darstellung der Kratzerbewertungsskala und zeigt insgesamt fünf (5) Ansichten unter einem optischen Lichtmikroskop mit 40-facher Vergrößerung. Eine Deformation ist definiert als eine bleibende Vertiefung auf der Oberfläche der Versuchsprobe. Eine Rippenbildung ist definiert als halbmondförmigen Linien oder Rippen, die innerhalb des Kratzers ausgebildet werden. Die Rißbildung wird hervorgerufen, wenn die Kratzvorrichtung die Oberfläche der Versuchsprobe durchbricht.

Tabelle 1

Polymer von	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3	Vergleich 4	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Polypropylen, % ¹	--	30	30	40	--	--	30	30	40
Polypropylen-MA, % ²	60	30	--	20	60	60	30	--	20
Polypropylen-MA, % ³	--	--	30	--	--	--	--	30	--
Ethylen/Methacrylsäure, % ⁴	40	40	40	40	40	40	40	40	30
Styrol (Block), % ⁵	--	--	--	--	--	--	--	--	10
Metallion, pph ⁶	--	--	--	--	4	8	4	4	4
Antioxidationsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Irganox B-225, pph									
Eigenschaften									
MFR, 230/2,16 (dg/min) ⁷	65,2	45,1	101,6	37,7	38,9	26,3	17,6	38,2	13,1
Biegemodul (kpsi) ⁸	149	157	152	148	159	170	154	160	133
Zugfestigkeit (psi) ⁹	3515	3731	37815	3765	4193	4474	4290	4289	3699
Izod bei RT (ft-lb/in) ¹⁰	0,75	2,36	0,52	1,76	1,63	3,45	2,01	1,49	5,72
Oberflächenkratzer bei 20N	3,5	3,5	3,5	3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Oberflächenkratzer bei 15N	2,5	2,5	2,5	2,5	2	2	2	2	2

¹ Polypropylenhomopolymer mit MFR=12 dg/min.

² Polypropylen funktionalisiert mit Maleinsäureanhydrid (MA) mit MFR=50 dg/min.

³ Polypropylen funktionalisiert mit Maleinsäureanhydrid (MA) mit MFR>200 dg/min.

⁴ Copolymer von Ethylen/Methacrylsäure (MAA), 15 % MAA.

⁵ Hydriertes Styrolelastomer, SEBS-Blockcopolymer.

⁶ Metallion enthaltende Verbindung wie Zinkacetat.

⁷ Schmelzflußrate, bestimmt bei 230°C, unter einer Last von 2,16 kg, gemäß ASTM D-1238.

⁸ bestimmt bei 23°C, gemäß ASTM D-790.

⁹ bestimmt bei 23°C, gemäß ASTM D-638.

¹⁰ Schlagfestigkeit, bestimmt bei 23°C, in Richtung senkrecht zur Strömung, gemäß ASTM D-256.

[0106] Bevorzugte Polyolefinmischungen der vorliegenden Erfindung weisen vorzugsweise eine Kratzerbewertung von etwa 2,5 oder weniger bei einer 20 N-Last auf, vorzugsweise unter etwa 2,5, was eine nur mäßige

Deformation ohne Rippenbildung oder Rißbildung zeigt; oder eine Kratzerbewertung von 2 oder weniger bei einer 15 N-Last, was eine nur geringfügige Deformation ohne Rippenbildung oder Rißbildung zeigt.

[0107] Wenngleich bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung in der angeschlossenen Zeichnung dargestellt und in der vorstehenden eingehenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen beschrieben worden sind, versteht es sich, daß die Erfindung nicht auf die geoffenbarten Ausführungsformen beschränkt ist, sondern zahlreiche Umänderungen und Modifikationen von Teilen und Elementen möglich sind, ohne den Geist der Erfindung zu verlassen. Es versteht sich, daß die chemischen Einzelheiten jeder Ausgestaltung und Ausführungsform geringfügig verschieden sein können oder von einem Fachmann modifiziert werden können, ohne von den durch die vorliegende Erfindung gelehrteten Mischungen und Methoden abzuweichen.

Patentansprüche

1. Polyolefinmischung, umfassend von etwa 1 bis 99 Gew.-% eines Polyolefinmetallsalzes auf Propylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem ersten hydrophilen Rest funktionalisierten propylenhltigen Polymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des ersten hydrophilen Restes ausreichenden Menge vorliegt, und von etwa 1 bis 99 Gew.-% eines Polyolefinmetallsalzes auf Ethylenbasis, das ein Reaktionsprodukt aus einem mit einem zweiten hydrophilen Rest funktionalisierten Ethylencopolymer und wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des zweiten hydrophilen Restes ausreichenden Menge vorliegt.

2. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, worin das Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis etwa 25 Gew.-% bis 80 Gew.-% des Gemisches ausmacht und das Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis von etwa 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% der Mischung ausmacht.

3. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, worin das Polyolefinmetallsalz auf Propylenbasis von etwa 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Mischung ausmacht und das Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis von etwa 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Mischung ausmacht und worin die Mischung gegebenenfalls zusätzlich von etwa 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines propylenhltigen Homopolymers oder Copolymers umfaßt.

4. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, worin der erste und der zweite hydrophile Rest jeweils ein ethylenisch ungesättigtes Carbonsuremonomer umfaßt.

5. Polyolefinmischung nach Anspruch 4, worin der erste und der zweite hydrophile Rest jeweils unabhängig Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder ein Gemisch davon umfassen.

6. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, das zusätzlich ein halbkristallines propylenhltiges Polymer in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% umfaßt.

7. Polyolefinmischung nach Anspruch 6, worin das halbkristalline propylenhltige Polymer in einer Menge von etwa 5 bis etwa 45 Gew.-% vorliegt.

8. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, die zusätzlich ein halbkristallines propylenhltiges Polymer in einer Menge von größer als 50 bis etwa 80 Gew.-% umfaßt.

9. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, die weiterhin etwa 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines Copolymers aus Ethylen und einem α -Olefin umfaßt, von denen wenigstens eines mit einem dritten hydrophilen Rest funktionalisiert ist.

10. Polyolefinmischung nach Anspruch 9, worin das α -Olefin wenigstens eines von Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen und Gemische davon umfaßt und worin das Copolymer wenigstens partiell mit wenigstens einem Metallion neutralisiert ist.

11. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, die weiterhin eine zähmachende Komponente in einer Menge von bis zu etwa 40 Gew.-% umfaßt, wobei die zähmachende Komponente halbkristalline oder statistische Copolymere aus Ethylen und einem α -Olefin und gegebenenfalls wenigstens einem Dien umfaßt.

12. Polyolefinmischung nach Anspruch 11, worin das Dien nicht konjugiert ist und wenigstens eines von geradkettigen Dienen; cyclischen Dienen; oder verbrückten cyclischen Dienen umfaßt.

13. Polyolefinmischung nach Anspruch 12, worin entweder das geradkettige Dien vorliegt und 1,4-Hexadien umfaßt, das cyclische Dien vorliegt und wenigstens eines von Cyclooctadien oder Dicyclopentadien umfaßt, oder das verbrückte cyclische Dien vorliegt und Ethylidennorbornen umfaßt, oder eine Kombination davon vorliegt.

14. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, die weiterhin ein Grenzflächenmodifizierungsmittel aus einem Styrolblockcopolymer, einem statistischen Styrolcopolymer oder Gemischen davon umfaßt, enthalten in einer Menge von etwa 0,1 bis 40 Gew.-% der Polyolefinmischung.

15. Polyolefinmischung nach Anspruch 14, worin das Styrolblockcopolymer Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Buten-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren, Styrol-Isopren-Styrol, alpha-Methylstyrol-Butadien-alpha-Methylstyrol, alpha-Methylstyrol-Isopren-alpha-Methylstyrol, Styrol-(Ethylen-Buten)-Styrol, Styrol-(Ethylen-Propylen)-Styrol, Styrol-(Ethylen-Buten), Styrol-(Ethylen-Propylen), Styrol-Buten-Styrol, Styrol-Buten, hydrierte Variationen davon oder Kombinationen davon umfaßt.

16. Polyolefinmischung nach Anspruch 14, worin das statistische Styrolcopolymer aus Ethylen und Styrol eine blockartige Comonomerverteilung aufweist.

17. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, die weiterhin einen mineralischen Füllstoff umfaßt, enthalten in einer Menge von etwa 1 bis 40 Gew.-% der Polyolefinmischung.

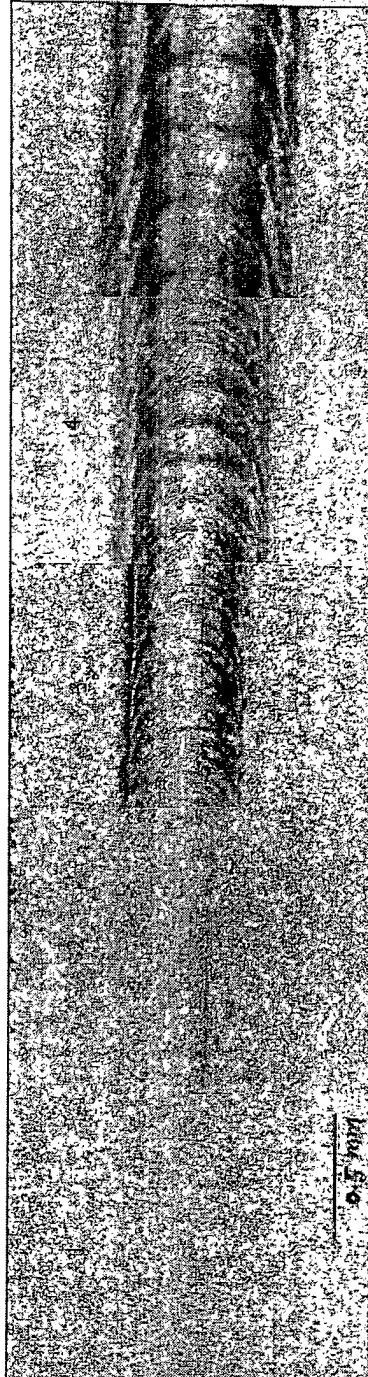
18. Polyolefinmischung nach Anspruch 17, worin der mineralische Füllstoff wenigstens eines von Talk, Calciumcarbonat, Wollastonit, Aluminiumoxidtrihydrat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kohlenstoffrußen, Metallfasern, Borfasern, keramischen Fasern, Polymerfasern, Kaolin, Glas, Keramik, Kohlenstoff- oder Polymermikrokugeln, Siliciumoxid, Glimmer, Glasfaser, Kohlenstofffaser, Ton oder Gemischen davon umfaßt und in einer Menge von etwa 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% zugegen ist.

19. Polyolefinmischung nach Anspruch 1, worin das Metallion wenigstens eines von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Blei, Zinn, Zink, Aluminium oder Gemischen davon umfaßt.

20. Ein Gegenstand, umfassend die Polyolefinmischung nach Anspruch 1.

21. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes aus einer Polyolefinmischung, das umfaßt: Schmelzmischen eines Polyolefinmetallsalzes auf Propylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem ersten hydrophilen Rest funktionalisierten propylenhaltigen Polymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des ersten hydrophilen Restes ausreichenden Menge zugegen ist, mit einem Polyolefinmetallsalz auf Ethylenbasis, das ein Reaktionsprodukt eines mit einem zweiten hydrophilen Rest funktionalisierten Ethylencopolymers mit wenigstens einem Metallion ist, das in einer zum wenigstens partiellen Neutralisieren des zweiten hydrophilen Restes ausreichenden Menge zugegen ist, zur Ausbildung einer Mischung, worin das Schmelzmischen bei einer ausreichend hohen Temperatur erfolgt, sodaß jedes Polymer zumindest teilweise geschmolzen ist; und Verformen der Mischung zu einem Gegenstand, der eine Außenoberfläche aufweist, worin die Oberfläche des Gegenstandes, wenn sie einer Last von 20 Newton ausgesetzt wird, einen Wert von kleiner als etwa 2,5 auf der Kratzerbewertungsskala aufweist und keine Rippen oder Risse zeigt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1**Kratzerbewertungsskala**

1	kein sichtbarer Kratzer				
2	geringfügige Deformation				
3	geringfügige Rippenbildung				
4	kontinuierliche Rippenbildung				
5	durchgehende Rißbildung				