



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 18 137 T2 2004.07.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 875 535 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 18 137.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 107 579.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 25.04.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.11.1998

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17.09.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.07.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08L 23/10

C08L 23/16, C08L 23/30, C08L 53/00

(30) Unionspriorität:  
841018 29.04.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:  
Basell North America Inc., Elkton, Md., US

(72) Erfinder:  
Berta, Dominic A., New Castle County, Newark, DE  
19713, US

(74) Vertreter:  
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden

(54) Bezeichnung: Thermoplastische Elastomerzusammensetzung mit einem guten Gleichgewicht der Haftung und  
der Haltbarkeit

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 eingereicht, 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

[0001] Die Erfindung betrifft thermoplastische Olefin-Zusammensetzungen.

[0002] Thermoplastische Olefine (TPOs) sind nicht vernetzte Blends von Olefinpolymeren, üblich kristallines Polyethylen oder Polypropylen, und Olefincopolymer-Kautschuke oder Elastomere, beispielsweise Copolymeren von Olefinen, wie beispielsweise Ethylen und Propylen oder Buten. Sie können durch physikalisches Mischen in einem internen Mischer oder durch Polymerisation in einem Reaktor hergestellt werden. Diese Materialien haben Schlagzähigkeitseigenschaften, die es erlauben, diese in Anwendungen wie beispielsweise Stoßstangen für Automobile oder andere Kraftfahrzeuge oder Industrieprodukte einzusetzen. In vielen Fällen ist es wünschenswert Teile, die aus diesen TPOs hergestellt wurden, zu lackieren. Diese Materialien sind nicht lackier- oder beschichtbar, weil die Farben oder Beschichtungen aus polaren Materialien, wie beispielsweise Urethanen, Acrylharzen, Epoxiden oder Melaminen bestehen, die eine geringe Adhäsion auf nicht polaren Materialien, wie beispielsweise Olefinen, haben.

[0003] Verschiedene Verfahren werden eingesetzt, um die Lackierbarkeit von TPOs zu erhöhen, beispielsweise Beflammmung, Oberflächenoxidation und Plasmabehandlung, und in vielen Fällen wird ein Adhäsionspromoter als Bindeschicht zwischen dem TPO Substrat und der Farbbeschichtung eingesetzt. Im allgemeinen enthalten diese Adhäsionspromotoren chlorinierte Polyolefine und Alkydharze.

[0004] Der Kautschukgehalt und die Morphologie des thermoplastischen Olefins sind zum Erhalten einer guten Farbadhäsion wichtig. In den meisten Fällen werden die Teile spritzgegossen und dementsprechend verschiedenen Scherkräften unterworfen, die die elastischen Partikel verformen. Zwei Probleme treffen zusammen: (1) Die Farbadhäsion ist im allgemeinen in der Nähe von stark gescharten Bereichen schlecht, beispielsweise in der Nähe des Anschnittes des Teils, und (2) Formulierungen, die gut lackiert wurden, haben eine schlechte Haltbarkeit, d. h. die Farbe wird durch Kratzen oder Scherkräfte während dem Einsatz des lackierten Teils oder durch Auftreffen von Steinen oder anderen Teilchen entfernt. Dementsprechend besteht ein Bedürfnis für thermoplastische Olefin-Materialien, die diese Nachteile nicht zeigen.

[0005] Die Zusammensetzung dieser Erfindung umfasst, bezogen auf das Gewicht:

(1) ein thermoplastisches Olefin, umfassend:

(a) etwa 20% bis etwa 70% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 90 oder eines kristallinen Propylencopolymeren mit Ethylen und/oder einem C<sub>4-8</sub> α-Olefin mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85;  
 (b) etwa 20% bis etwa 75% eines amorphen Copolymeren von Ethylen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) Gemischen derselben besteht, ggf. mit einem Gehalt an etwa 1% bis etwa 10% eines Dien, das in Xylol bei Raumtemperatur löslich ist und etwa 30% bis etwa 70% Ethylen enthält; und  
 (c) etwa 2% bis etwa 30% eines semi-kristallinen Ethylencopolymeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) Gemischen derselben, das in Xylol bei Raumtemperatur unlöslich ist und mehr als 70% Ethylen enthält,

(2) mindestens 15 bis etwa 50 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins (1) eines Propylenpolymermaterials, umfassend:  
 (a) etwa 10% bis etwa 50% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von etwa 80 bis etwa 99, oder eines kristallinen Copolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 85 ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem α-Olefin CH<sub>2</sub>=CHR, worin R eine gerad- oder verzweigt-kettige C<sub>2-8</sub>-Alkylgruppe ist und (iii) Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten α-Olefin, wobei das Copolymer etwa 85% bis etwa 99% Propylen enthält und einen isotaktischen Index von mehr als 80 bis etwa 98 aufweist;

(b) etwa 3 bis etwa 20% eines semi-kristallinen, im wesentlichen gradkettigen Copolymeren mit einer Kristallinität von etwa 20% bis etwa 60%, bestimmt durch Differentialabtastkalorimetrie (DSC), wobei das Copolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, welche besteht aus (i) Ethylen und Propylen mit einem Gehalt an über 50% Ethylen; (ii) Ethylen, Propylen und einem α-Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an etwa 1 bis etwa 10% α-Olefin und mehr als 50% bis zu 98% sowohl an Ethylen als auch dem α-Olefin; und (iii) Ethylen und einem α-Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an mehr als 50% bis zu 98% des α-Olefins, welches Copolymer in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und  
 (c) etwa 40 bis etwa 80% eines aus der Gruppe ausgewählten Copolymeren, die aus einem Copolymeren von (i) Ethylen und Propylen, wobei das Copolymer 20% bis weniger als 40% Ethylen enthält, (ii) Ethylen, Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten α-Olefin, wobei das α-Olefin in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10% vorliegt, und die Menge des vorhandenen Ethylen und vorhandenen α-Olefins 20% bis weniger als 45% beträgt; und (iii) Ethylen und einem α-Olefin, wie zuvor unter (a) definiert, mit einem Gehalt von 20% bis weniger als 45% des α-Olefins besteht, und ggf. etwa 0,5% bis etwa 10% eines Dien enthalt, wobei das Copolymer (c) in Xylol bei Umgebungstemperatur löslich ist und ein Grenzviskosität von etwa 1,7 bis etwa 3,9 dl/g besitzt, wobei die Gesamtmenge von (2)(b) und (2)(c), bezogen auf das gesamte Propy-

lenpolymermaterial etwa 65 bis etwa 80%, das Gewichtsverhältnis von (2)(b)/(2)(c) weniger als 0,4 beträgt und der Gesamtgehalt an Ethylen oder dem C<sub>4-8</sub> α-Olefin oder deren Kombination in (2)(b) + (2)(c) weniger als 50% beträgt; und

(3) ein aus der Gruppe ausgewähltes Ethylenpolymermaterial, die besteht aus:

(a) etwa 2,5 bis etwa 20 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines oxidierten Polyethylenwachses mit einer Säurezahl gleich oder größer als 15 mg KOH/g, einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von etwa 1 000 bis etwa 100 000 und einem Schmelzpunkt von 92°C bis 140°C,

(b) etwa 8 Teile bis etwa 18 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines Homopolymeren von Ethylen oder eines Copolymeren oder Terpolymeren von Ethylen und mindestens einem α-Olefin mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von mehr als 125 000 und einem Schmelzindex (ASTM D-1238, 2,16 kg bei 190°C) von 0,5 bis etwa 125 g/10 Minuten, und

(c) einem Gemisch (a) + (b), wobei das Verhältnis von (a) zu (b) 0,1 bis 0,9 beträgt, und wobei (2) + (3) mindestens 22,5 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins ist.

[0006] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Komponente (1) ein thermoplastisches Olefin, umfassend, bezogen auf das Gewicht:

(a) etwa 60% bis etwa 90% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 90 oder eines kristallinen Propylencopolymeren mit Ethylen und/oder einem C<sub>4-8</sub>-α-Olefin mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85; und

(b) etwa 10% bis etwa 40% eines amorphen Copolymeren von Ethylen ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) deren Gemischen, gegebenenfalls mit einem Gehalt an etwa 1% bis etwa 10% eines Dien, das bei Raumtemperatur in Xylol löslich ist und etwa 30% bis etwa 70% Ethylen enthält.

[0007] Spritzgegossene Gegenstände, die aus diesen Zusammensetzungen hergestellt wurden, sind üblicherweise durch eine kontinuierliche thermoplastische Matrixphase und getrennten Partikeln aus einer Elastomer dispergierten Phase gekennzeichnet, die das Ethylenpolymermaterial der Komponenten (3) mit einer Verhältniszahl von etwa 2 bis etwa 4 bei einer Distanz von 10 μ oder weniger von der Oberfläche des Gegenstandes und einem Partikeldurchmesser von etwa 0,2 bis etwa 0,5 μ bei einer Distanz von mehr als 10 μ von der Oberfläche des Gegenstandes, nach dem eine Scherrate von mehr als 100 sec<sup>-1</sup> angewandt wurde.

[0008] Die Zugabe des Propylenpolymermaterials und des Ethylenpolymermaterials zum thermoplastischen Olein ruft eine hervorragende Farbadhäsion und eine hervorragende Haltbarkeit der lackierten Teile hervor, die aus der Zusammensetzung geformt wurden.

[0009] Die einmalige Morphologie der Zusammensetzungen dieser Erfindung wird durch Bezug auf die beigefügten Abbildungen dargestellt. Die Proben wurden parallel zur Flussrichtung durch die Dicke eines spritzgegossenen Teiles mit einem Mikrotome cryo-geschnitten.

[0010] **Fig. 1** ist eine 2000X Mikrophotographie der Oberfläche eines aus der Zusammensetzung dieser Erfindung spritzgegossenen Teiles.

[0011] **Fig. 2** ist eine 2000X Mikrophotographie des Kernes eines aus der Zusammensetzung dieser Erfindung spritzgegossenen Teiles.

[0012] **Fig. 3** ist eine 2000X Mikrophotographie der Oberfläche eines aus einem konventionellen TPO spritzgegossenen Teiles.

[0013] **Fig. 4** ist eine 2000X Mikrophotographie des Kernes eines aus einem konventionellen TPO spritzgegossenen Teiles.

[0014] In einer Ausführungsform ist die Komponente (1) der Zusammensetzung dieser Erfindung ein thermoplastisches Olefin, umfassend, bezogen auf das Gewicht:

(a) etwa 20% bis etwa 70%, vorzugsweise etwa 50% bis etwa 70% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 90, vorzugsweise zwischen 95 und 98 oder eines kristallinen Propylencopolymeren mit Ethylen und/oder einem C<sub>4-8</sub>-α-Olefin mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85;

(b) etwa 20% bis etwa 75%, vorzugsweise etwa 30 bis etwa 50%, besonders bevorzugt etwa 30% bis etwa 35% eines amorphen Copolymeren von Ethylen ausgewählt aus der Gruppe, die aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) Gemischen derselben besteht, gegebenenfalls mit einem Gehalt an etwa 1% bis etwa 10%, vorzugsweise etwa 1% bis etwa 4% eines Dien, welches in Xylol bei Raumtemperatur löslich ist und etwa 30% bis etwa 70%, vorzugsweise etwa 40% bis etwa 60% Ethylen enthält, und

(c) etwa 2% bis etwa 30%, vorzugsweise etwa 2% bis etwa 10%, besonders bevorzugt etwa 2% bis etwa 5% eines semikristallinen Ethylencopolymeren ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) Gemischen derselben, das in Xylol bei Raumtemperatur unlöslich ist und mehr als 90% Ethylen enthält.

- [0015] Ein statistisches Propylen/Ethylencopolymer mit einem Ethylengehalt von etwa 1% bis etwa 5%, vorzugsweise etwa 2% bis etwa 3% ist als Komponente (1) (a) bevorzugt.
- [0016] Die zur Herstellung des thermoplastischen Olefins geeigneten C<sub>4-8</sub>- $\alpha$ -Olefine umfassen beispielsweise Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 und Octen-1.
- [0017] Das Dien, falls vorhanden, ist typisch ein Butadien; 1,4-Hexadien; 1,5-Hexadien oder Ethylidennorbornen.
- [0018] Vorzugsweise werden (1)(a), (b) und (c) in einem Reaktor oder einer Reihe von Reaktoren in zumindest zwei Schritten gebildet, wobei zuerst Propylen polymerisiert wird, um (a) zu bilden und anschließend Ethylen und Propylen, Buten-1 oder Octen-1 oder Mischungen hiervon in Gegenwart von (a) und dem in dem ersten Schritt eingesetzten Katalysator polymerisiert wird, um (b) und (c) zu bilden. Die Polymerisation kann in der Flüssigkeit oder Gasphase oder in Flüssig-Gasphase durchgeführt werden. Alternativ können (a), (b) und (c) jeweils separat hergestellt und anschließend durch Schmelzketten oder Schmelzmischen gemischt werden.
- [0019] Die Komponente (1)(a) kann durch Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators oder einer Mischung von Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden. Die Komponenten (1)(b) und (1)(c) können unter Verwendung von Ziegler-Natta oder Metallocen-Katalysatoren oder einer Kombination dieser beiden hergestellt werden, wobei ein Typ Katalysator für den ersten Schritt und ein anderer Katalysatortyp für den nächsten Schritt eingesetzt werden kann, falls das TPO durch sequentielle Polymerisation hergestellt wird.
- [0020] Die Herstellung des thermoplastischen Olefins ist detaillierter in US 5,302,454 beschrieben.
- [0021] In einer anderen Ausführungsform weist die Komponente (1) ein thermoplastisches Olefin auf, umfassend, bezogen auf das Gewicht,
- (a) etwa 60% bis etwa 90%, vorzugsweise etwa 65% bis etwa 80% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index größer als 90 oder eines kristallinen Propylenencopolymeren mit Ethylen und/oder einem C<sub>4-8</sub>- $\alpha$ -Olefin mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85, und
  - (b) etwa 10% bis etwa 40%, vorzugsweise etwa 15% bis etwa 30% eines amorphen Copolymeren von Ethylen, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen-Buten-1, (iii) Ethylen-Octen-1 und (iv) deren Gemischen, gegebenenfalls mit einem Gehalt an etwa 1% bis etwa 10% eines Diens, das bei Raumtemperatur in Xylol löslich ist und etwa 30% bis etwa 70 Ethylen enthält.
- [0022] Bei dieser Ausführungsform wird die Komponente (1) vorzugsweise durch separate Herstellung und anschließendes Mischen durch Schmelzketten oder Schmelzmischen hergestellt. Alternativ kann die Komponente (1) auch durch das zuvor beschriebene sequentielle Polymerisationsverfahren hergestellt werden.
- [0023] Die Komponente (2) der Zusammensetzung dieser Erfindung ist ein Propylenpolymermaterial umfassend:
- (a) etwa 10% bis etwa 50% eines kristallinen Homopolymeren mit einem isotaktischen Index von etwa 80 bis etwa 99 oder eines kristallinen Copolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 85, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin CH<sub>2</sub>=CHR, worin R eine gerad- oder verzweigtkettige C<sub>2-8</sub> Alkylgruppe ist, und (iii) Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten  $\alpha$ -Olefin, wobei das Copolymer etwa 85 bis etwa 99% Propylen enthält und einen isotaktischen Index von mehr als 80 bis etwa 98 aufweist;
  - (b) etwa 3% bis etwa 20% eines semi-kristallinen, im wesentlichen geradkettigen Copolymeren mit einer Kristallinität von etwa 20% bis etwa 60%, bestimmt durch Differentialabtastkalorimetrie (DSC), wobei das Copolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, welche besteht aus (i) Ethylen und Propylen mit einem Gehalt an über 50% Ethylen; (ii) Ethylen, Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an etwa 1% bis etwa 10%  $\alpha$ -Olefin und mehr als 50% bis zu 98% sowohl an Ethylen als auch dem  $\alpha$ -Olefin, und (iii) Ethylen und ein  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an mehr als 50% bis zu 98% des  $\alpha$ -Olefins, welches Copolymer in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und
  - (c) etwa 40% bis etwa 80% eines aus der Gruppe ausgewählten Copolymeren, die aus einem Copolymer von (i) Ethylen und Propylen, wobei das Copolymer 20% bis weniger als 40% Ethylen enthält, (ii) Ethylen, Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten  $\alpha$ -Olefin, wobei das  $\alpha$ -Olefin in einer Menge von etwa 1% bis etwa 10% vorliegt, und die Menge des vorhandenen Ethylen und vorhandenen  $\alpha$ -Olefins 20% bis weniger als 45% beträgt; und (iii) Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt von 20% bis weniger als 45% des  $\alpha$ -Olefins besteht, und gegebenenfalls etwa 0,5% bis etwa 10% eines Diens enthält, wobei das Copolymer (c) in Xylol bei Umgebungstemperatur löslich ist und eine Grenzviskosität von etwa 1,7 bis etwa 3,9 dl/g besitzt, wobei die Gesamtmenge von (2)(b) und (2)(c), bezogen auf das gesamte Propylenpolymermaterial etwa 50% bis etwa 80% beträgt, das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4 und der Gesamtgehalt an Ethylen oder dem C<sub>4-8</sub>  $\alpha$ -Olefin oder die Kombination derselben in (b) + (c) weniger als 50% sind.
- [0024] Das Polymer (2)(a) ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 10% bis etwa 40%, besonders bevorzugt

etwa 20% bis etwa 35% vorhanden. Wenn (a) ein Propylenhomopolymer ist, ist der isotaktische Index vorzugsweise etwa 85 bis etwa 98. Wenn (a) ein Copolymer ist, ist die Menge an Propylen in dem Copolymer vorzugsweise etwa 90% bis etwa 99%.

[0025] Das Polymer (2)(b) ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 7 bis etwa 15% vorhanden.

[0026] Die Kristallinität gemäß DSC beträgt typisch etwa 20% bis etwa 60%. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an Ethylen oder  $\alpha$ -Olefin oder die Kombination von Ethylen und  $\alpha$ -Olefin, falls beide eingesetzt werden, mehr als 50% bis zu 98%, vorzugsweise etwa 80% bis etwa 95%.

[0027] Das Polymer (2)(c) ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 50% bis etwa 70% vorhanden.

[0028] Der Ethylen- oder der  $\alpha$ -Olefin-Gehalt oder der Ethylen und der  $\alpha$ -Olefin-Gehalt von (c) beträgt vorzugsweise etwa 20% bis etwa 38%, besonders bevorzugt etwa 25% bis etwa 38%.

[0029] Das Propylenpolymermaterial weist zumindest einen Schmelzpunkt, bestimmt durch DSC, bei Temperaturen höher als 120°C und zumindest einen Übergang entsprechend dem Glasübergang, bei Temperaturen von -10°C und -35°C auf. Zusätzlich haben diese Materialien ein Biegemodul von weniger als 150 MPa, im allgemeinen 20 bis 100 MPa; eine Zugfestigkeit von 10 bis 20 MPa, eine Reißdehnung über 400%; eine Zugbeanspruchung bei 75% Spannung von 20% bis 50%, eine Shore D Härte von 20 bis 35; eine Trübung von weniger als 40%, vorzugsweise weniger als 35% und zeigen keinen Bruch (kein Sprödigkeitsversagen) falls ein Izod-Schlagzähigkeits test bei -50°C durchgeführt wird.

[0030] Das Polymer (2)(a) ist vorzugsweise ein statistisches Propylen/Ethylencopolymer. Geignete  $\alpha$ -Olefine der Formel  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  umfassen, beispielsweise Buten-1; Penten-1; 4-Methylpenten-1; Hexen-1 und Octen-1.

[0031] Falls ein Dien vorhanden ist, ist dies typisch ein Butadien; 1,4-Hexadien; 1,5-Hexadien oder Ethylennorbonen.

[0032] Das Propylenpolymermaterial wird vorzugsweise durch ein Polymerisationsverfahren umfassend zumindest zwei Schritte hergestellt, wobei im ersten Schritt das Propylen oder Propylen und Ethylen oder das  $\alpha$ -Olefin oder Propylen, Ethylen und das  $\alpha$ -Olefin polymerisiert werden, um (a) zu bilden, und in den folgenden Schritten werden Mischungen von Ethylen und Propylen oder dem  $\alpha$ -Olefin, oder Propylen, Ethylen und dem  $\alpha$ -Olefin und gegebenenfalls einem Dien polymerisiert, um (b) und (c) zu bilden.

[0033] Die Polymerisation kann in flüssiger Phase, Gasphase oder Flüssig-Gasphase unter Verwendung getrennter Reaktoren durchgeführt werden, wobei dies sowohl chargenweise als auch kontinuierlich erfolgen kann. Beispielsweise ist es möglich, die Polymerisation von (a) unter Verwendung von flüssigem Propylen als Lösungsmittel und die Polymerisation von (b) und (c) in der Gasphase durchzuführen, ohne Zwischenschritte abgesehen vom partiellen Entgasen des Propylens. Die Herstellung des Propylenpolymermaterials wird detaillierter in U.S. 5,212,246 beschrieben.

[0034] Alternativ können (2)(a), (b) und (c) jeweils separat hergestellt und anschließend durch Schmelzkneten oder Schmelzmischen gemischt werden.

[0035] Die Komponente (2) ist in einer Menge von mindestens 15% bis etwa 50%, vorzugsweise etwa 20% bis etwa 30% und besonders bevorzugt etwa 20% bis etwa 25% pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins vorhanden.

[0036] Die Komponente (3) ist ein Ethylenpolymermaterial ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (a) einem oxidierten Polyethylenwachs, (b) einem hoch molekulargewichtigen Ethylenpolymer und (c) einer Mischung von (a) + (b).

[0037] Die Komponente (3)(a) ist ein oxidiertes Polyethylenwachs mit einer Säurezahl gleich oder größer als 15 mg KOH/g, einem Molekulargewicht  $M_n$  von etwa 1000 bis etwa 100 000, vorzugsweise etwa 1 000 bis etwa 50 000 und einem Schmelzpunkt von 92° bis 140°C, vorzugsweise 94°C bis 136°C. Das oxidierte Polyethylenwachs ist in einer Menge von etwa 2,5 Teilen bis etwa 20 Teilen, vorzugsweise etwa 5 Teilen bis etwa 15 Teilen und besonders bevorzugt etwa 8 Teile bis etwa 12 Teile, pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins, vorhanden.

[0038] Die Komponente (3)(b) ist ein Homopolymer von Ethylen oder ein Copolymer oder Terpolymer von Ethylen und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin, mit einem Molekulargewicht  $M_n$  größer als 125 000 und einem Schmelzindex (ASTM D-1238, 2,16 kg bei 190°C) von 0,5 bis etwa 125 g/10 min., vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10 g/10 min. Wenn das Polymer mit einem Ziegler-Natta-Katalysator hergestellt wurde, beträgt der Comonomergehalt 11% oder weniger und die Dichte beträgt 0,915 bis 0,965 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,92–0,96 g/cm<sup>3</sup>. Wenn das Polymer mit einem Metallocenkatalysator hergestellt wurde, beträgt der Comonomergehalt etwa 12% bis etwa 28% und die Dichte beträgt 0,86–0,91 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,87–0,90 g/cm<sup>3</sup>.

[0039] Das Ethylenpolymer ist in einer Menge von etwa 8 Teilen bis etwa 18 Teilen, vorzugsweise etwa 10 Teilen bis etwa 15 Teilen pro 100 Teilen des thermoplastischen Olefins vorhanden.

[0040] Die Komponente (1) und die Komponente (3)(b) können zusammen in einem Reaktor hergestellt oder die Komponente (3)(b) kann als separate Komponente hinzugefügt werden.

[0041] Wenn sowohl (3)(a) als auch (3)(b) vorhanden sind, beträgt das Verhältnis von (a) zu (b) 0,1 bis 0,9.

[0042] In der Zusammensetzung dieser Erfindung beträgt die Menge an Komponenten (2) + (3) zumindest 22,5 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins.

[0043] Die Compoundierung oder das Schmelzmischen der Komponenten der Zusammensetzung kann mit einer offenen Mischwalze, einem internen Mischer (Banbury- oder Haake-Mischer) oder in einem Einschrauben- oder Doppelschrauben-Extruder durchgeführt werden.

[0044] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch andere konventionelle Additive, beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Extenderöle, wie paraffinische und naphthenische Öle, Füllstoffe, wie  $\text{CaCO}_3$ , Talg und Zinkoxid und Flammschutzmittel enthalten.

[0045] Um eine gute Balance zwischen Farbadhäsion und Haltbarkeit der Farbbeschichtung zu erzielen, sollte das Material aus dem ein Teil hergestellt wird, optimal eine hohe Oberfläche für eine gute Farbadhäsion und hohe Festigkeit in allen Richtungen für die Haltbarkeit aufweisen.

[0046] Diese Eigenschaften sind besonders wichtig, wenn das Teil durch Spritzguss hergestellt wurde, wobei das Material einer hohen Scherbeanspruchung, d. h., einer Schergeschwindigkeit größer als  $100 \text{ sec}^{-1}$  unterworfen wird.

[0047] Konventionelle TPOs zeigen eine stark gestreifte Morphologie nahe der Oberfläche (**Fig. 3**) mit alternierender Matrixphase und dispergierter Elastomerphase. Die Partikel des dispergierten Elastomermaterials (die dunklen vertikalen Linien) sind sehr stark verlängert, was zu einer großen Oberfläche führt, an die Farbe anhaften kann. Falls jedoch eine Spannung angelegt wird, wie beispielsweise in einem Haltbarkeitstest, können die Schichten hiervon abblättern. Dieses typische Verhalten ist als „anisotropisches Verhalten“ bekannt, was bedeutet, dass die physikalischen Eigenschaften in unterschiedlichen Richtungen verschieden sind. Die elastomeren Partikel des Kerns (**Fig. 4**) sind die großen dunklen Partikel. Im Gegensatz hierzu zeigen die Zusammensetzungen dieser Erfindung eine einheitliche Morphologie (**Fig. 1** und **Fig. 2**), bei welcher die Partikel der dispergierten Phase nahe der Oberfläche und im Kern viel kleiner sind als in konventionellen TPOs (**Fig. 3** und **Fig. 4**). Die Partikel der dispergierten Phase haben auch eine große Oberfläche für eine gute Farbadhäsion, aber im Gegensatz zu konventionellen TPOs, zeigt das Material ein isotropes Verhalten, d. h. das die physikalischen Eigenschaften in allen Richtungen gleich sind. Die Farbbeschichtung ist deshalb bei Beanspruchung haltbarer.

[0048] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung dieser Erfindung umfasst die kontinuierliche Matrixphase die kristallinen Propylenhomopolymere oder Copolymeren der Komponenten (1)(a) und (2)(a) und die dispergierte Phase umfasst die semi-kristallinen oder amorphen Copolymeren der Komponenten (1)(b), (1)(c), (2)(b) und (2)(c) und die Komponente (3). In einer zweiten Ausführungsform umfasst die kontinuierliche Matrixphase (1)(a) und (2)(a) und die dispergierte Phase umfasst (1)(b), (2)(b) und (2)(c) und die Komponente (3).

[0049] Ohne auf die Theorie beschränkt zu werden, wird angenommen, dass das oxidierte Polyethylenwachs und/oder das Polyethylen mit einem hohen Molekulargewicht der Komponente (3) vorzugsweise in die dispergierte Phase migriert, wobei die Stränge des Elastomermaterials in kleine Partikel brechen, falls das Material einer hohen Scherung unterzogen wird, wie beim Spritzgießen. Diese Art der Beanspruchung ist nicht vorhanden, wenn ein Teil mit Kompressionsformverfahren geformt wird, wobei das zu formende Material einfach komprimiert und nicht einer Scherung unterzogen wird.

[0050] Die Mikrophotographien wurden mit einem Hitachi S-800 Rasterelektronenmikroskop mit 2000X Vergrößerung aufgenommen. Die Proben wurden mit einem Dünnschnittgerät parallel zur Flussrichtung durch die Dicke eines spritzgegossenen Teils cryo-geschnitten.

[0051] Die Verhältniszahl, d. h. das Verhältnis der Partikellänge zum Partikeldurchmesser der dispergierten Phase innerhalb der oberen  $10 \mu$  eines spritzgegossenen Teils, welches aus der Zusammensetzung dieser Erfindung hergestellt wurde, beträgt typisch etwa 2 bis etwa 4, und der typische Durchmesser der Partikel der dispergierten Phase im Kern des Teils beträgt etwa 0,2 bis etwa  $0,5 \mu$  bei einer Schergeschwindigkeit größer als  $100 \text{ sec}^{-1}$ . In einem typischen TPO, wie beispielsweise CA053 oder CA186, beide kommerziell erhältlich von Montell USA Inc., beträgt die Verhältniszahl innerhalb der oberen  $10 \mu$  eines spritzgegossenen Teiles, welches unter den gleichen Bedingungen geformt wurde, typisch 10 bis 50 und der Durchmesser der Partikel der dispergierten Phase im Kern dieser Partikel ist typisch 1,0 bis  $2,0 \mu$ .

[0052] In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden alle zu untersuchenden Proben durch Vormischen der Polymerpulver oder Pellets durch Mischen von Hand in einem Plastikbecher oder mit einer 3 lb Henschel Mühle, Mischen in einem Doppelschraubenextruder bei einer Trommeltemperatur von  $232,2^\circ\text{C}$  und anschließendem Pelletisieren hergestellt. Die Pellets wurden in Scheiben mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Dicke von 3,175 mm spritzgegossen, die mit einer etwa 7,6 mm dicken, adhäsionsverstärkenden Beschichtung und einer etwa 38,1 mm dicken Deckschicht lackiert wurde. Der Adhäsionsverstärker war Morton HP21054-4B1 Beschichtungsmaterial, kommerziell erhältlich von Morton Automotive Coatings und enthält ein chloriniertes Polyolefin und ein Alkydharz. Die Deckschicht war PPG HAP-940 Beschichtungsmaterial, kommerziell erhältlich von PPG Industries Inc., und enthält ein Polyesteracrylmelaminharz, 60 Gewichtsprozent Feststoff. Die Beschichtungen wurden bei  $121,1^\circ\text{C}$  30 Minuten gehärtet.

[0053] Ein Gittermuster von Quadraten, wobei die Größe jedes Quadrats etwa  $\frac{1}{4}$  inch betrug, wurde auf die lackierte Scheibe sowohl nahe dem Angussstück und dem Angussstück entgegengesetzten Ende der Scheibe gekratzt. Ein Klebeband (3 M 898) wurde auf die Farbe gepresst und weggezogen, um die Menge an entfernter

Farbe oder die Farbadhäsion zu prüfen. Das Prozent an Versagen wurde aufgezeichnet als das Prozent an Quadraten, die durch das Band nach einem Zug entfernt wurden. Die Haltbarkeit wurde unter Verwendung eines Taber Abraders mit einem Typ C Reibrad und einer Belastung von einem Pfund bestimmt. Die lackierte Scheibe wurde in einen Ofen bei 80°C für 1 Stunde platziert, entfernt und auf die Plattform des Abraders platziert. Das Reibrad wurde in Kontakt mit der lackierten Oberfläche gebracht und die Scheibe wurde für eine vorgegebene Zahl von Zyklen rotiert. Die Menge an entfernter Farbe von den vollständigen Kreisen, die durch das Reibrad abgerieben wurden, wurde als Prozent an Versagen aufgezeichnet. Die festgelegten Kriterien für eine akzeptable Farbadhäsion betrug weniger als 10 Prozent Versagen am Angussstück (Farbe entfernt durch das Klebband) und weniger als 2% im Bereich gegenüber dem Angussstück nach dem ersten Zug und weniger als 20 im Angussstückbereich und weniger als 8% im Bereich gegenüber des Angussstücks nach dem fünften Zug. Das Kriterium für die Haltbarkeit betrug 30% oder weniger entfernte Farbe durch den Taber Abrader nach 100 Zyklen bei 80°C.

[0054] In dieser Beschreibung sind alle Teile Gewichtsprozent, es sei denn anderes ist dargelegt.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 bis 3

[0055] Dieses Beispiel vergleicht die Farbadhäsion und Haltbarkeit einer Zusammensetzung dieser Erfindung und Zusammensetzungen, die weder das Propylenpolymermaterial (PPM) noch das oxidierte Polyethylenwachs oder lediglich eines von diesen umfassen.

[0056] In Tabelle 1 enthielt das thermoplastische Olefin (TPO) 68% eines statistischen Ethylen/Propylencopolymeren mit einem Ethylengehalt von 2,6%, 2% eines semi-kristallinen Ethylen/Propylencopolymeren, welches in Xylol bei Raumtemperatur unlöslich war und 30% eines amorphen Ethylen/Propylencopolymeren, das in Xylol bei Raumtemperatur löslich war.

[0057] Das PPM umfasste (a) 30% eines statistischen Propylen/Ethylencopolymeren mit einem Ethylengehalt von 3,3%, (b) 6,8% eines semi-kristallinen Ethylen/Propylencopolymeren, das unlöslich in Xylol bei Raumtemperatur war, und (c) 63,2% eines amorphen Ethylen/Propylencopolymeren, das in Xylol bei Raumtemperatur löslich war.

[0058] B-225 war Irganox B-225 Stabilisator, eine Mischung von einem Teil Irganox 1010 Tetrakis [methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamat)]methan-Stabilisator und ein Teil Irgafos 168 Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, kommerziell von Ciba-Geigy Corporation erhältlich.

[0059] Das oxidierte Polyethylenwachs AC 316 ist kommerziell von Allied Signal erhältlich. Die Eigenschaften dieses Wachses sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Werte.

[0060] Die Symbole „g“ und „op“ stehen für Farbversagen im Angussbereich der Scheibe (hohe Scherung) bzw. Farbversagen im Bereich gegenüberliegend des Angussstücks (moderate Scherung).

Tabelle 1

|                                    | Beispiel 1 | Vergleichsbeispiel 1 | Vergleichsbeispiel 2 | Vergleichsbeispiel 3 |
|------------------------------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| TPO                                | 100        | 100                  | 100                  | 100                  |
| PPM                                | 20         |                      | 20                   |                      |
| AC 316                             | 10         |                      |                      | 10                   |
| B 225                              | 0,2        | 0,2                  | 0,2                  | 0,2                  |
| <hr/>                              |            |                      |                      |                      |
| Farbadhäsion<br>(% Versagen, g/op) |            |                      |                      |                      |
| 1. Zug                             | 0/0        | 0/0                  | 0/0                  | 0/0                  |
| 3. Zug                             | 0/0        | 20/0                 | 2/0                  | 0/0                  |
| 5. Zug                             | 2/0        | 42/0                 | 12/0                 | 0/0                  |
| <hr/>                              |            |                      |                      |                      |
| Haltbarkeit<br>(% Versagen)        |            |                      |                      |                      |
| 25 Zyklen                          | 2          | 28                   | 30                   | 20                   |
| 100 Zyklen                         | 3          | 55                   | 56                   | 39                   |

[0061] Die in Tabelle 1 für Beispiel 1 und für die Vergleichsbeispiele dargestellten Daten zeigen die dramatischen Verbesserungen sowohl der Farbadhäsion sowie in der Haltbarkeit, wenn eine Zusammensetzung dieser Erfindung, die ein TPO und sowohl ein PPM als auch ein oxidiertes Polyethylenwachs aufweist, mit Zusammensetzungen verglichen wird, die weder das PPM noch das Wachs, oder lediglich eines von diesen aufweisen.

#### Beispiele 2 bis 6 und Vergleichsbeispiele 4 bis 6

[0062] Diese Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen das, obwohl die Farbadhäsion gut war, die Haltbarkeit nicht akzeptabel war, falls die Säurezahl des Wachs oder die Menge an PPM zu gering war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0063] In Tabelle 2 sind das thermoplastische Elastomer und das Propylenpolymermaterial die gleichen wie in Beispiel 1. Die Eigenschaften des oxidierten Polyethylenwachses sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle diese Wachse sind kommerziell von Allied Signal erhältlich.

|   | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | Beispiel 5 | Beispiel 6 | Vergleichsbeispiel 4 | Vergleichsbeispiel 5 | Vergleichsbeispiel 6 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>TPO</b>                                | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100                  | 100                  | 100                  |
| <b>PPM</b>                                | 15         | 20         | 20         | 30         | 20         | 10                   | 15                   | 20                   |
| <b>AC 316</b>                             | 10         | 2,5        | 5          | 5          |            | 10                   | 5                    |                      |
| <b>AC 325</b>                             |            |            |            |            | 10         |                      |                      |                      |
| <b>AC 307</b>                             |            |            |            |            |            |                      |                      | 10                   |
| <b>B 225</b>                              | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2        | 0,2                  | 0,2                  | 0,2                  |
| <b>Säurezahl des Wachses</b>              | 16         | 16         | 16         | 16         | 25         | 16                   | 16                   | 5-9                  |
| <b>Farbadhäsion<br/>(% Versagen g/op)</b> |            |            |            |            |            |                      |                      |                      |
| <b>1. Zug</b>                             | 0/0        | 0/0        | 0/0        | 0/0        | 0/0        | 0/0                  | 0/0                  | 0/0                  |
| <b>3. Zug</b>                             | 0/0,5      | 0/0        | 0/0        | 0/0        | 0/0        | 0/0                  | 0/0                  | 0/2                  |
| <b>5. Zug</b>                             | 0/1        | 0/0,5      | 0/0        | 1/0        | 0/0        | 0/0                  | 0/0                  | 3 (?)                |
| <b>Haltbarkeit<br/>(% Versagen)</b>       |            |            |            |            |            |                      |                      |                      |
| <b>25 Zyklen</b>                          | 25         | 30         | 1          | 8          | 25         | 35                   | 40                   | 45                   |
| <b>100 Zyklen</b>                         | 30         | 30         | 3          | 10         | 25         | 35                   | 40                   | 45                   |

## Beispiele 7–11 und Vergleichsbeispiele 7

[0064] Diese Beispiele und das Vergleichsbeispiel 7 zeigen, dass obwohl die Adhäsion exzellent war, die Haltbarkeit nicht akzeptabel war, falls die Säurezahl des Wachses zu gering war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

[0065] In Tabelle 3 sind das TPO und das PPM die gleichen wie in Beispiel 1. Die Eigenschaften der oxidierten Polyethylenwachse Petrolite sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle diese Wachse sind kommerziell von Petrolite Corporation erhältlich.

Tabelle 3

|                                    | Vergleichsbeispiel 7 | Beisp. 7 | Beisp. 8 | Beisp. 9 | Beisp. 10 | Beisp. 11 |
|------------------------------------|----------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| TPO                                | 100                  | 100      | 100      | 100      | 100       | 100       |
| PPM                                | 20                   | 20       | 20       | 20       | 20        | 20        |
| Petr. C-8500                       | 10                   |          |          |          |           |           |
| Petr. C-7500                       |                      | 10       |          |          |           |           |
| Petr. C-3500                       |                      |          | 10       |          |           |           |
| Petr. C-9500                       |                      |          |          | 10       |           |           |
| Petr. E-2020                       |                      |          |          |          | 10        |           |
| Petr. E1040                        |                      |          |          |          |           | 10        |
| B 225                              | 0,2                  | 0,2      | 0,2      | 0,2      | 0,2       | 0,2       |
| Säurezahl d. Wachs                 | 9                    | 15       | 24       | 31       | 22        | 40        |
| Farbadhäsion<br>(% Versagen, g/op) |                      |          |          |          |           |           |
| 1. Zug                             | 0/0                  | 0/0      | 0/0      | 0/0      | 0/0       | 0/0       |
| 3. Zug                             | 0/0                  | 0/0      | 0/0      | 0/0      | 0/0       | 0/0       |
| 5. Zug                             | 0/0                  | 0/0      | 0/0      | 0/0      | 0/0       | 0/0       |
| Haltbarkeit<br>(% Versagen)        |                      |          |          |          |           |           |
| 25 Zyklen                          | 38                   | 3        | 0        | 7        | 0         | 0         |
| 100 Zyklen                         | 66                   | 30       | 0        | 12       | 5         | 0,5       |

## Vergleichsbeispiele 8–13

[0066] Diese Vergleichsbeispiele zeigen, dass die Zugabe oxidierten Polyethylenwachse von verschiedenen Sorten zum thermoplastischen Elastomer ohne Verwendung von PPM nicht zu einer akzeptablen Haltbarkeit führen, obwohl die Farbadhäsion exzellent war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

[0067] In Tabelle 4 sind das TPO und PPM die gleichen, die in Beispiel 1 verwendet wurden. Die Eigenschaften der oxidierten Polyethylenwachse Petrolite sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle diese Wachse sind kommerziell von Petrolite Corporation erhältlich.

Tabelle 4

|                                       | Vergleichs-beispiel 8 | Vergleichs-beispiel 9 | Vergleichs-beispiel 10 | Vergleichs-beispiel 11 | Vergleichs-beispiel 12 | Vergleichs-beispiel 13 |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| TPO                                   | 100                   | 100                   | 100                    | 100                    | 100                    | 100                    |
| PPM                                   |                       |                       |                        |                        |                        |                        |
| Petr. C-8500                          | 10                    |                       |                        |                        |                        |                        |
| Petr. C-7500                          |                       | 10                    |                        |                        |                        |                        |
| Petr. C-3500                          |                       |                       | 10                     |                        |                        |                        |
| Petr. C-9500                          |                       |                       |                        | 10                     |                        |                        |
| Petr. E-2020                          |                       |                       |                        |                        | 10                     |                        |
| Petr. E-1040                          |                       |                       |                        |                        |                        | 10                     |
| B 225                                 | 0,2                   | 0,2                   | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                    |
| Farbadhäsion<br>(% Versagen,<br>g/op) |                       |                       |                        |                        |                        |                        |
| 1. Zug                                | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    |
| 3. Zug                                | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    |
| 5. Zug                                | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    | 0/0                    |
| Haltbarkeit<br>(% Versagen)           |                       |                       |                        |                        |                        |                        |
| 25 Zyklen                             | 66                    | 50                    | 48                     | 25                     | 66                     | 64                     |
| 100 Zyklen                            | 75                    | 70                    | 54                     | 52                     | 78                     | 84                     |

Tabelle 5

|              | Säurezahl | Mn      | Viskosität<br>cP bei 149° C | Dichte<br>g/cc | Schmelzindex<br>g/10 Min. | Schmelz-<br>punkt ° C |
|--------------|-----------|---------|-----------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------|
| AC 307       | 5-9       | 50 000  | 85 000                      | 0,98           | > 1 000                   | 140                   |
| AC 316       | 16        | 10 000  | 8 500                       | 0,98           | > 3 000                   | 140                   |
| AC 325       | 25        | 6 000   | 4 400                       | 0,99           | > 2 000                   | 136                   |
| Petr. C-8500 | 9         | (8 000) | (6 000)                     |                | > 2 000                   | 95                    |
| Petr. C-7500 | 15        | (6 000) | (4 000)                     |                | > 3 000                   | 97                    |
| Petr. C-3500 | 24        | 1 500   | 30                          |                | > 5 000                   | 96                    |
| Petr. C-9500 | 31        | (1 000) | (20)                        |                | > 5 000                   | 94                    |
| Petr. E-2020 | 22        | 2 500   | 75                          |                | > 5 000                   | 116                   |
| Petr. E-1040 | 40        | (1 500) | 25                          |                | > 5 000                   | 106                   |

## Beispiele 12–16

[0068] Diese Beispiele zeigen, dass eine gute Adhäsion und Haltbarkeit erhalten werden, wenn verschiedene Ethylenpolymere und ein PPM zu einem TPO zugegeben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

[0069] In Tabelle 6 sind das TPO und das PPM die gleichen, die in Beispiel 1 verwendet wurden.

[0070] HDPE ist HDPE 4352 N Polyethylen mit hoher Dichte, das ein Schmelzindex von 4 g/10 Min. (ASTM D-1238, 2,16 kg bei 190°C) und eine Dichte von 0,952 g/cm<sup>3</sup> (getempert) hat, und welches kommerziell von Dow Chemical Company erhältlich ist.

[0071] Engage-EG 8100 Ethylen/Octencopolymer umfasst 24% Octen und hat einen Schmelzindex von 1,0 g/10 Min. und eine Dichte von 0,87 g/cm<sup>3</sup> und ist kommerziell von DuPont Dow Elastomer erhältlich.

[0072] Exact 4033 Ethylen/1-Butencopolymer umfasst 22% Buten und hat einen Schmelzindex von 0,8 g/10 Min. und eine Dichte von 0,88 g/cm<sup>3</sup> und ist kommerziell von Exxon Chemical Company erhältlich.

[0073] LLDPE (1) ist ein Ethylen/1-Buten/Propenterpolymer umfassend 9% Buten und 2% Propen, das eine Dichte von 0,916 g/ml und einen Schmelzindex von 1,0 g/10 Min. hat.

[0074] LLDPE (2) ist Dowlex 2049A, welches ein Ethylen/Octencopolymer ist, das 8% Octen umfasst, eine Dichte von 0,93 g/cm<sup>3</sup> und einen Schmelzindex von 1,0 g/10 Min. hat und kommerziell von Dow Chemical Company erhältlich ist.

Tabelle 6

|                                    | Beispiel 12 | Beispiel 13 | Beispiel 14 | Beispiel 15 | Beispiel 16 |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| TPO                                | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         |
| PPM                                | 20          | 20          | 20          | 20          | 20          |
| HDPE                               | 10          |             |             |             |             |
| Engage EG8100                      |             | 10          |             |             |             |
| Exact 4033                         |             |             | 10          |             |             |
| LLDPE (1)                          |             |             |             | 10          |             |
| LLDPE (2)                          |             |             |             |             | 10          |
| B 225                              | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 0,2         |
| Farbadhäsion<br>(% Versagen, g/op) |             |             |             |             |             |
| 1. Zug                             | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         |
| 3. Zug                             | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         |
| 5. Zug                             | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         | 0/0         |
| Haltbarkeit<br>(% Versagen)        |             |             |             |             |             |
| 25 Zyklen                          | 3           | 0           | 2,5         | 4           | 18          |
| 100 Zyklen                         | 6           | 0           | 3           | 4           | 24          |

## Vergleichsbeispiele 14–18

[0075] Dieses Beispiel vergleicht die Farbadhäsion von Haltbarkeit von einer Zusammensetzung dieser Erfindung und Zusammensetzungen umfassend ein Ethylenpolymer, aber kein PPM, oder das zuviel Ethylenpolymer umfasst.

[0076] In Tabelle 7 sind das TPO und das PPM die gleichen, die in Beispiel 1 verwendet wurden.

Tabelle 7

|                                    | Vergleichsbeispiel 14 | Vergleichsbeispiel 15 | Vergleichsbeispiel 16 | Vergleichsbeispiel 17 | Vergleichsbeispiel 18 |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| TPO                                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| PPM                                |                       |                       |                       |                       | 20                    |
| HDPE                               | 10                    |                       |                       |                       | 20                    |
| Engage EG8100                      |                       | 10                    |                       |                       |                       |
| Exact 4033                         |                       |                       | 10                    |                       |                       |
| LLDPE (1)                          |                       |                       |                       | 10                    |                       |
| B 225                              | 0,2                   | 0,2                   | 0,2                   | 0,2                   | 0,2                   |
| Farbadhäsion<br>(% Versagen, g/op) |                       |                       |                       |                       |                       |
| 1. Zug                             | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 15/0                  |
| 3. Zug                             | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 23/18                 |
| 5. Zug                             | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 0/0                   | 70/76                 |
| Haltbarkeit<br>(% Versagen)        |                       |                       |                       |                       |                       |
| 25 Zyklen                          | 28                    | 28                    | 36                    | 46                    | 5                     |
| 100 Zyklen                         | 35                    | 40                    | 52                    | 58                    | 5                     |

[0077] Die in Tabelle 7 für Vergleichsbeispiele 14 bis 17 dargestellten Daten zeigen, dass die Zugabe von Ethylenpolymer zu dem TPO ohne Zugabe eines PPM exzellente Farbadhäsionen zur Verfügung stellen, aber die Haltbarkeit schlecht war. Vergleichsbeispiel 18 zeigt, dass die Verwendung von zuviel Ethylenpolymer eine akzeptable Haltbarkeit ergibt, aber das die Farbadhäsion schlecht war.

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die bezogen auf das Gewicht, umfasst:
  - (1) Ein thermoplastisches Olefin, umfassend:
    - (a) 20%–70% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 90 oder eines kristallinen Propylencopolymeren mit Ethylen und/oder einem C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefin mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85;
    - (b) 20%–75% eines amorphen Copolymeren von Ethylen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Osten-1 und (iv) Gemischen derselben besteht, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1%–10% eines Diens, das in Xylol bei Raumtemperatur löslich ist und 30%–70% Ethylen enthält; und
    - (c) 2%–30% eines semikristallinen Ethylencopolymeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Osten-1, und (iv) Gemischen derselben, das in Xylol bei Raumtemperatur unlöslich ist und mehr als 90% Ethylen enthält,
  - (2) mindestens 15–50 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins (1) eines Propylenpolymermaterials, umfassend:
    - (a) 10%–50% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von 80–99, oder eines kristallinen Copolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 85, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin CH<sub>2</sub>=CHR, worin R eine gerad-

oder verzweigtkettige Alkylgruppe mit 2–8 Kohlenstoffatomen ist, und (iii) Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten  $\alpha$ -Olefin, wobei das Copolymer 85%–99% Propylen enthält und einen isotaktischen Index von mehr als 80–98 aufweist,

(b) 3%–20% eines semikristallinen, im Wesentlichen geradkettigen Copolymeren mit einer Kristallinität von 20%–60%, bestimmt durch Differentialabtastkalorimetrie (DSC), wobei das Copolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, welche besteht aus (i) Ethylen und Propylen mit einem Gehalt an über 50% Ethylen; (ii) Ethylen, Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an etwa 1 bis etwa 10%  $\alpha$ -Olefin und mehr als 50% bis zu 98% sowohl an Ethylen als auch dem  $\alpha$ -Olefin; und (iii) Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an mehr als 50% bis zu 98% des  $\alpha$ -Olefins, welches Copolymer in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und

(c) 40%–80% eines aus der Gruppe ausgewählten Copolymeren, die aus einem Copolymer von (i) Ethylen und Propylen, wobei das Copolymer 20% bis weniger als 40% Ethylen enthält, (ii) Ethylen, Propylen und einem wie zuvor unter (a)(ii) definierten  $\alpha$ -Olefin, wobei das  $\alpha$ -Olefin in einer Menge von etwa 1% bis etwa 10% vorliegt, und die Menge des vorhandenen Ethylens und vorhandenen  $\alpha$ -Olefins 20% bis weniger als 45% beträgt; und (iii) Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt von 20% bis weniger als 45% des  $\alpha$ -Olefins besteht, und gegebenenfalls etwa 0,5% bis etwa 10% eines Diens enthält, wobei das Copolymer (c) in Xylol bei Umgebungstemperatur löslich ist und eine Grenzviskosität von 1,7–3,9 dl/g besitzt, wobei die Gesamtmenge von (2)(b) und (2)(c), bezogen auf das gesamte Propylenpolymermaterial 65%–80%, das Gewichtsverhältnis von (2)(b)/(2)(c) weniger als 0,4 beträgt, und der Gesamtgehalt an Ethylen oder dem  $\alpha$ -Olefin mit 4–8 Kohlenstoffatomen oder deren Kombination in (2)(b) + (2)(c) weniger als 50% beträgt; und (3) ein aus der Gruppe ausgewähltes Ethylenpolymermaterial, die besteht aus:

(a) 2,5–20 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines oxidierten Polyethylenwachses mit einer Säurezahl gleich oder größer als 15 mg KOH/g, einem Molekulargewicht  $M_n$  von etwa 1.000 bis etwa 100.000 und einem Schmelzpunkt von 92°C bis 140°C,

(b) etwa 8 Teilen bis etwa 18 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines Homopolymeren von Ethylen oder eines Copolymeren oder Terpolymeren von Ethylen und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin, mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von mehr als 125.000 und einem Schmelzindex (ASTM D-1238, 2,16 kg bei 190°C) von 0,5–125 g/10 Min., und

(c) einem Gemisch von (a) + (b), wobei das Verhältnis von (a) zu (b) 0,1 bis 0,9 beträgt, und wobei (2) + (3) mindestens 22,5 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins ist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente (1)(a) ein statistisches Copolymer von Propylen und Ethylen mit einem Ethylengehalt von 1%–5% ist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente (2)(a) ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer ist.

4. Formkörper, umfassend die Zusammensetzung des Anspruchs 1.

5. Formkörper, umfassend die Zusammensetzung des Anspruchs 2.

6. Formkörper, umfassend die Zusammensetzung des Anspruchs 3.

7. Zusammensetzung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:

(1) ein thermoplastisches Olefin, umfassend, bezogen auf das Gewicht:

(a) 60%–90% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 90, oder eines kristallinen Propylencopolymeren mit Ethylen und/oder einem  $\alpha$ -Olefin mit 4–8 Kohlenstoffatomen mit einem Propylengehalt von mehr als 85% und einem isotaktischen Index von mehr als 85; und

(b) 10%–40% eines amorphen Copolymeren von Ethylen, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Ethylen/Propylen, (ii) Ethylen/Buten-1, (iii) Ethylen/Octen-1 und (iv) deren Gemischen, gegebenenfalls mit einem Gehalt an 1%–10% eines Diens, das bei Raumtemperatur in Xylol löslich ist und 30%–70% Ethylen enthält;

(2) mindestens 15–50 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins (1) eines Propylenpolymermaterials, umfassend:

(a) 10–50% eines kristallinen Propylenhomopolymeren mit einem isotaktischen Index von 80–99, oder eines kristallinen Copolymeren mit einem isotaktischen Index von mehr als 85, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , worin R eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylgruppe mit 2–8 Kohlenstoffatomen ist, und (iii) Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, wobei das Copolymer etwa 85% bis etwa 99% Propylen enthält und einen isotaktischen Index von mehr als 80 bis zu etwa 98 enthält,

(b) 3%–20% eines semikristallinen, im Wesentlichen geradkettigen Copolymeren mit einer Kristallinität von

20–60%, bestimmt durch Differentialabtastkalorimetrie (DSC), wobei das Copolymer aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus (i) Ethylen und Propylen mit einem Gehalt von mehr als 50% Ethylen; (ii) Ethylen, Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie zuvor unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an 1%–10% des  $\alpha$ -Olefins und über 50% bis zu 98% sowohl an Ethylen als auch dem  $\alpha$ -Olefin; und (iii) Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an über 50% bis zu 98% des  $\alpha$ -Olefins, wobei das Copolymer in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und

(c) 40%–80% eines aus der Gruppe ausgewählten Copolymeren, die besteht aus einem Copolymeren von (i) Ethylen und Propylen, wobei das Copolymer 20% bis weniger als 40% Ethylen enthält, (ii) Ethylen, Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie unter (a)(ii) definiert, wobei das  $\alpha$ -Olefin in einer Menge von 1%–10% vorliegt, und die Menge an dem vorliegenden Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 20% bis weniger als 45% beträgt; und (iii) Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin, wie unter (a)(ii) definiert, mit einem Gehalt an 20% bis weniger als 45% des  $\alpha$ -Olefins, und wahlweise mit einem Gehalt an 0,5% bis 10% eines Diens, wobei das Copolymer (c) in Xylol bei Umgebungstemperatur löslich ist und eine Grenzviskosität von 1,7–3,9 dl/g besitzt, wobei die Gesamtmenge von (2)(b) und (2)(c), bezogen auf das gesamte Propylenpolymermaterial, 65%–80% beträgt, das Gewichtsverhältnis von (2)(b)/ (2)(c) weniger als 0,4, und der Gesamtgehalt an Ethylen oder dem  $\alpha$ -Olefin mit 4–8 Kohlenstoffatomen oder die Kombination derselben in (2)(b) + (2)(c) weniger als 50% sind; und

(3) ein Ethylenpolymermaterial, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus:

(a) 2,5–20 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines oxidierten Polyethylenwachses mit einer Säurezahl gleich oder mehr als 15 mg/KOH/g, einem Molekulargewicht  $M_n$  von etwa 1.000 bis etwa 100.000 und einem Schmelzpunkt von 92°C bis 140°C,

(b) 8 Teilen bis 18 Teilen pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins eines Homopolymeren von Ethylen oder eines Copolymeren oder Terpolymeren von Ethylen und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin, mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von mehr als 125.000 und einem Schmelzindex (ASTM D-1238, 2,16 kg bei 190°C) von 0,5 bis 125 g/10 Min., und

(c) einem Gemisch von (a) + (b), wobei das Verhältnis von (a) zu (b) 0,1 bis 0,9 ist, und wobei (2) + (3) mindestens 22,5 Teile pro 100 Teile des thermoplastischen Olefins ist.

8. Ein Formkörper, umfassend die Zusammensetzung gemäß Anspruch 7.

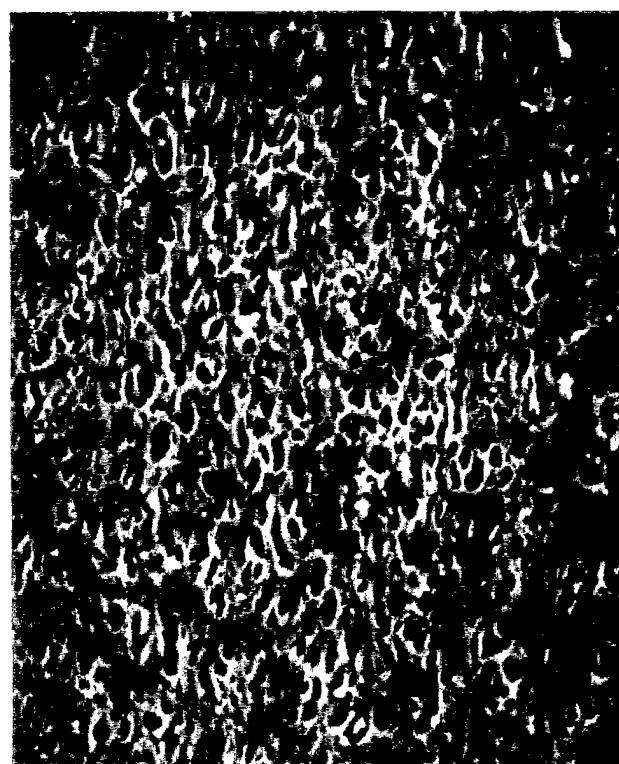
9. Spritzgegossener Gegenstand aus Olefinpolymerem, welcher die Zusammensetzung des Anspruchs 1, 2 oder 7 umfasst, umfassend (a) eine kontinuierliche thermoplastische Matrixphase und (b) diskrete Teilchen einer elastomeren dispergierten Phase mit einem Aspektverhältnis, d. h. einem Verhältnis der Teilchenlänge zum Teilchendurchmesser von 2–4 bei einem Abstand von 10  $\mu$  oder weniger von der Oberfläche des Gegenstands, und einem Teilchengrößeendurchmesser von etwa 0,2 bis etwa 0,5  $\mu$  bei einem Abstand von mehr als 10  $\mu$  von der Oberfläche des Gegenstands, nachdem er einer Scherrate von mehr als 100 Sek.<sup>-1</sup> unterworfen wurde.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**

