(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 803 T2** 2007.08.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 123 949 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 803.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 101 585.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **16.11.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.08.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 81/02*** (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
160133 **02.12.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

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

(72) Erfinder:
Khouri, Farid Fouad, Clifton Park, New York 12065, US; Stoddard, Gregory James, Evansville Indiana 47711, US

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische Olefincopolymere und Mischungen daraus**

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] Diese Erfindung betrifft neue thermoplastische Olefincopolymere und Blends aus den selben. Insbesondere werden die genannten thermoplastischen Olefincopolymere aus Precursor funktionalisierten Olefinpolymeren und funktionalisierten Additionspolymeren unter reaktiven Bedingungen hergestellt.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Kunststoffe werden herkömmlicherweise in zwei von einander getrennte und wichtige Gruppen eingeteilt: Thermoplasten und thermisch-härtende Materialien. Thermoplasten sind solche, die schmelzen, um viskose Flüssigkeiten zu werden, wenn sie erwärmt werden und Feststoffe, wenn sie abgekühlt werden. Sie sind durch ihre Flexibilität sowie ihre Fähigkeit, wiederholt erweicht und gehärtet zu werden, charakterisiert. Beispiele für herkömmliche Thermoplasten beinhalten Acryl, Nylon, Polyester, Polyvinylchlorid und Polystyrol. Im Gegensatz dazu sind thermisch-härtende Materialien solche, die lediglich einmal erwärmt und geformt werden können und somit nicht weiter verarbeitbar sind. Weiterhin sind thermisch-härtende Materialien oftmals hart, starr, unlöslich und unschmelzbar. Anschauliche Beispiele für solche Materialien beinhalten Phenole, Epoxide und ungesättigte Polyester.

[0003] Es ist von steigendem Interesse, Thermoplasten herzustellen, die gehärtet werden, da sie oftmals in vielen kommerziellen Anwendungen verwendet werden. Herkömmliche Verfahren zum Härten von Thermoplasten beinhalten üblicherweise das Einmischen eines Elastomeren mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur in den Kunststoff. Oftmals erzeugen jedoch die Unmischbarkeit und Inkompatibilität des Elastomeren mit dem Thermoplasten schlechte physikalische Eigenschaften in dem Blend. Eine Kompatibilisierungsstrategie ist dann erforderlich, um die physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Die genannte Strategie beinhaltet typischerweise das Einbringen von Copolymeren, hergestellt aus dem Thermoplasten und dem Elastomeren in den Blend. Das Copolymer dient zur Verbesserung der Kautschukphasendispersion und -adhäsion und verbessert damit die Kompatibilität und physikalischen Eigenschaften des Blends.

[0004] Demzufolge ist die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auf neue thermoplastische Olefinpolymere gerichtet. Die genannten Copolymere werden aus Reaktionen von ortho-Verbindungs-funktionalisierten Olefinpolymeren und Säuren, Säureanhydrid oder Thiol funktionalisierten Additionspolymeren, ausgewählt aus Polyphenylenether und Polyphenylensulfid, hergestellt. Zusätzlich betrifft die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Blends aus den oben beschriebenen Copolymeren. In der vorliegenden Erfindung ist ortho-Verbindung definiert als Orthoester und Orthocarbonate.

Beschreibung des Standes der Technik

[0005] Pfropfcopolymere aus Additionspolymeren und Elastomeren wurden traditionell durch Polymerisation eines olefinischen Monomeren in der Gegenwart eines Kautschuksubstrates und eines freien Radikalinitiators hergestellt. Die Pfropfreaktion kann in Emulsion, Suspension, Lösung oder Masseverfahren erreicht werden. Während solche Verfahren weit verbreitet sind, sind sie nicht wünschenswert, da sie nachteiligerweise das Handhaben und Entsorgen von Monomeren, Lösungsmittel und Reaktionsnebenprodukten erfordern.

[0006] Andere Forscher haben sich auf die Herstellung von Additionspolymer-Kautschuk-Copolymeren durch Schmelzverarbeitung von Amin funktionalisierten Additionspolymeren mit funktionalisierten Elastomeren konzentriert, da Amine dafür bekannt sind, mit einer Vielzahl von elektrophilen Einheiten, einschließlich Anhydriden, Epoxiden und Alkylhalogeniden, zu reagieren. Jedoch ist dieses Verfahren nicht favorisiert, da Amin funktionalisierte Additionspolymere nicht in Bulkmengen für die Copolymerbildung verfügbar sind.

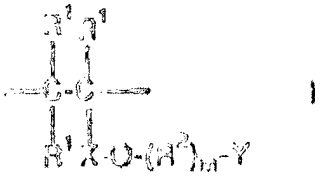
[0007] Letztendlich sind in der gemeinsam angemeldeten US-A-5 310 795 Additionspolymer-Kautschuk-Copolymere offenbart, die Carbamat funktionalisierte Additionspolymere aufweisen.

[0008] Die vorliegende Erfindung ist patentmäßig von dem oben beschriebenen unterscheidbar, da sie unter anderen Gründen auf neue thermoplastische Olefincopolymere gerichtet ist, die durch Schmelz- oder Lösungsreaktionen aus ortho-Verbindungs-funktionalisierten Olefinpolymeren und Säure, Säureanhydrid oder Thiol funktionalisierten Additionspolymeren hergestellt werden, wobei die genannten thermoplastischen Olefincopolymeren Ester oder Sulfidolefinpolymer an Additionspolymerbindungen aufweisen. Weiterhin sind hierin neue Blends aus den oben beschriebenen Copolymeren offenbart, wobei die genannten Blends unerwarteter-

weise überragende Kerb-Izod- und Zug-Dehnungswerte zeigen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] In einem ersten Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung neue thermoplastische Olefincopolymere mit Ester- oder Sulfidbindungen. Die genannten neuen thermoplastischen Olefincopolymere werden hergestellt durch die Reaktion von ortho-Verbindungs-funktionalisierten Olefinpolymeren aus Struktureinheit der Formel

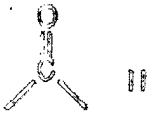


I

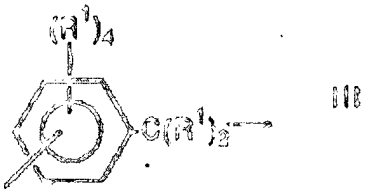
und einem Additionspolymer mit Säure-, Säureanhydrid- oder Thiolfunktionalität, ausgewählt aus Polyphenylenether und Polyphenylensulfid.

[0010] Jedes R^1 ist unabhängig ein Wasserstoff; niederes Alkyl (C_1-C_5 Kohlenwasserstoff), substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest oder ein Halogen und R^2 ist $-CH_2-$ oder ein substituierter oder unsubstituierter zweiwertiger aromatischer Rest und m ist größer als oder gleich 1.

[0011] X ist eine im Wesentlichen inerte Verbindungsgruppe und wird vorzugsweise dargestellt durch Gruppen der Formeln



II

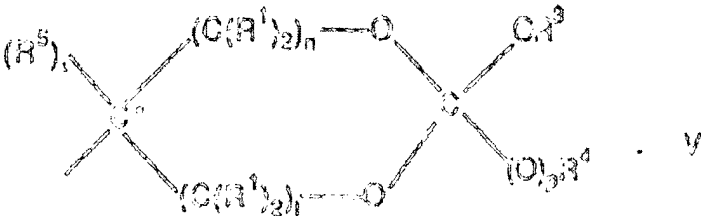


III

oder

$-C(R^1)_2-$. IV

Y wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Einheiten von Orthocarbonaten und cyclischen Orthoestern, die vorzugsweise die Formel



V

haben.

[0012] R^3 ist ein C_1-C_{10} primäres oder sekundäres Alkyl oder Aralkyl oder ein C_6-C_{10} aromatischer Rest oder ein Alkylenrest, der einen zweiten 4- bis 8-gliedrigen Ring bildet, wobei C* demzufolge eine Bicycloverbindung erzeugt. R^4 ist ein C_1-C_{10} primäres oder sekundäres Alkyl oder Aralkyl oder ein C_6-C_{10} aromatischer Rest. Weiterhin können R^3 und R^4 zusammen mit Atomen, die sie verbinden, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring bilden, wodurch eine Spirobicyclo-Verbindung gebildet wird. R^5 ist ein Wasserstoff, Alkyl oder Aryl. 1 ist 0 oder 1 und n ist eine ganze Zahl von 0 bis 2. p ist 0 oder 1 und t ist 0, wenn R^3 und C* eine Bicycloverbindung bilden, und ist anderenfalls 1.

[0013] Ein zweiter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf neue Blends aus den oben beschriebenen thermoplastischen Olefincopolymeren. Geeignete Polymere für die Erzeugung der derzeitigen Blends beinhalten z.B. Polyphenylenether, Polyphenylensulfid, Polystyrol und Acryle.

Eingehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0014] Herstellung der funktionalisierten Monomere (ethylenisch ungesättigte cyclische Orthoverbindungen), die in der Erfindung eingesetzt werden, wird erreicht durch Reaktionen zwischen hydroxy-substituiertem Orthoester und α,β-ungesättigten Säurechloriden, um acrylatartige Ester zu bilden. Die Herstellung wird weiterhin veranschaulicht durch die folgenden Beispiele. Molekularstrukturen von allen Produkten in Beispielen 1–3 werden durch Protonen- und Kohlenstoff-13 kernmagnetische Resonanzspektroskopie bestätigt.

Beispiel 1

[0015] Ein 5-Liter Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, druckausgleichendem Zugabetrichter und Stickstoffeinlass wird mit 301 Gramm (2,03 Mol) 4-Hydroxymethyl-2-methoxy-2-methyl-1,3-dioxolan, 514 Gramm (5,08 Mol) Triethylamin und 2 Litern Methylenchlorid beladen. Der Kolben wird in ein Eiswasserbad eingetaucht und 193,1 Gramm (2,13 Mol) Acryloylchlorid werden über 50 Minuten unter Stickstoff unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und das Filtrat wird zweimal mit 2-Liter Portionen Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum abgezogen. Ein Inhibitor für freie Radikale, 3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenylsulfid, wird in der Menge von 200 ppm zu dem Rest, der dann unter Vakuum destilliert wird, zugegeben. Das gewünschte 4-Acryloyloxymethyl-2-methoxy-2-methyl-1,3-dioxolan destilliert bei 80–85°C/0,5–1,0 Torr.

Beispiel 2

[0016] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 281 Gramm (1,9 Mol) 4-Hydroxymethyl-2-methoxy-2-methyl-1,3-dioxolan, 481 Gramm (4,76 Mol) Triethylamin und 199 Gramm (1,9 Mol) Methacryloylchlorid eingesetzt werden. Das Produkt, 4-Methacryloyloxymethyl-2-methoxy-2-methyl-1,3-dioxolan, wird bei 80°C/0,4 Torr gesammelt.

Beispiel 3

[0017] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 21 Gramm (100 mmol) 4-Hydroxymethyl-2-methoxy-2-phenyl-1,3-dioxolan, 25,3 Gramm (250 mmol) Triethylamin, 9,5 Gramm (105 mmol) Acryloylchlorid und 150 ml Methylenchlorid eingesetzt werden. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über basisches Aluminiumoxid unter Verwendung von 15% (Volumen) Ethylacetat in Hexan als Elutionsmittel gereinigt, um das gewünschte 4-Acryloyloxymethyl-2-methoxy-2-phenyl-1,3-dioxolan zu ergeben.

[0018] Weiterhin können die funktionalisierten Olefinpolymeren, die in der derzeitigen Erfindung eingesetzt werden, durch Extrusion einer großen Vielzahl von polymerisierbaren Verbindungen hergestellt werden. Die Extrusionstechniken sowie die polymerisierbaren Verbindungen beinhalten solche, die in dem gemeinsam angemeldeten US-Patent 5 153 290 beschrieben sind, dessen Offenbarung hiermit durch Bezugnahme mit eingeschlossen ist.

[0019] Die in dieser Erfindung eingesetzten Polyphenylenether- und Polyphenylensulfid-Additionspolymere, die Säure- oder Säureanhydridfunktionalität beinhalten, werden durch freie Radikalpolymerisations-Standardtechniken hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind. Die Additionspolymere, die Thiolfunktionalität aufweisen, werden typischerweise durch Polymerisation von Vinylmercaptanprecursorn und wie in Adv. Polym. Sci., Vol. 15, 1974, Seiten 61–90 beschrieben, hergestellt.

[0020] Weiterhin rangiert die Konzentration des freien Radikalinitiators allgemein von etwa 0,001 bis etwa 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren. Eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln ist geeignet für das Lösungspolymerisationsverfahren, und Halogenkohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid, Ketone, wie z.B. Methylethylketon und Aceton, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Ethylbenzol, sind oftmals bevorzugt. Die Temperatur der freien radikalischen Polymerisation rangiert allgemein von 40°C bis etwa 150°C. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Polymere besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie) typischerweise im Bereich von etwa 40 000 bis etwa 250 000.

[0021] Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Additionspolymere sind dazu fähig, mit den oben beschriebenen funktionalisierten Olefinpolymeren zu reagieren, um thermoplastische Olefincopolymere zu bilden. Die Olefinpolymere, die in Übereinstimmung mit der derzeitigen Erfindung funktionalisiert und zur Bildung solcher Copolymeren geeignet sind, beinhalten Elastomere, die eine Glasübergangstemperatur Tg von weniger als etwa 0°C und vorzugsweise weniger als etwa –20°C besitzen. Anschauliche Beispiele für geeignete Polyolefine beinhalten Ethylenpropylendien-Comonomer (EPDM)-Kautschuke, Ethylenalkenkautschuke, wie z.B. Polyethylen-co-propylen, Polydienkautschuke, wie z.B. Polybutadien, sowie Polyacrylate, wie z.B. Polybutylacrylate.

[0022] Die Reaktionen zwischen funktionalisiertem Additionspolymer und den funktionalisierten Olefinpolymeren wird herkömmlicherweise in der Schmelze oder in Lösung ausgeführt. Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Olefincopolymere z.B. in der Schmelze weist das Mischen von mit cyclischen Orthoestern oder Orthocarbonaten funktionalisiertem Polyolefin mit dem Säure, Säureanhydrid oder Thiol funktionalisierten Additionspolymeren, das erfindungsgemäß verwendet wird, auf und Schmelzreaktion der Mischung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 170°C bis etwa 350°C. Vorzugsweise liegt die Temperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 260°C. Typische Schmelzverarbeitungstechniken beinhalten kontinuierliche Extrusion durch eine Einschrauben- oder Zwillingsschrauben-Extrusionsvorrichtung, wie z.B. einen Welding Engineers 20-mm Zwillingsschrauben-Extruder und Schmelzreaktion in einem Heliconreaktor oder Brabender-Schmelzmischer. Der Fachmann wird bemerken, dass, wenn Extrusion eingesetzt wird, das Schraubendesign, Schraubengeschwindigkeit und Zufuhrrate variieren können.

[0023] Die erfindungsgemäßen Copolymer enthaltenden Blends rangieren typischerweise von etwa 20 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-% funktionalisiertem Olefinpolymer und typischerweise von etwa 80 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 60 bis etwa 20 Gew.-% funktionalisiertem Additionspolymer. Wahlweise kann ein nicht funktionalisiertes Additionspolymer, wie z.B. SAN, zu dem Additionspolymer und funktionalisierten Olefin zugegeben werden. Die Konzentration an nicht funktionalisiertem Additionspolymer beinhaltet typischerweise von etwa 0 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des funktionalisierten Additionspolymeren. Bevorzugt wird kein nicht funktionalisiertes Additionspolymer angesetzt.

[0024] Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Olefincopolymere sind geeignet als Kompatibilisierer und Schlagzähmodifizierer für thermoplastische Polymere, wie z.B. SAN. Wie im Stand der Technik wohl bekannt ist wird Schmelzverarbeitung typischerweise verwendet, um Polymere zu vermischen. Z.B. kann das erfindungsgemäße thermoplastische Olefincopolymer trocken mit einem thermoplastischen Polymer vermischt werden und die erhaltene Mischung kann bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 170°C bis etwa 290°C extrudiert werden, um den Kunststoffblend zu bilden. Typischerweise rangiert die Konzentration des thermoplastischen Olefincopolymeren in dem Blend von etwa 5 bis etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%.

[0025] Die Zugabe von erfindungsgemäßen EPDM-SAN-Copolymeren gemäß Vorgängeranmeldung EP-A-0 661 333 zu Blends aus SAN resultiert in Polyacrylnitril-EPDM-Styrol (AES)-Blends mit unerwarteten und verbesserten physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu korrespondierenden einfachen Blends. Z.B. kann das erfindungsgemäße thermoplastische Olefincopolymer trocken mit einem thermoplastischen Polymer vermischt werden und die erhaltene Mischung kann bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 170°C bis etwa 290°C extrudiert werden, um den Kunststoffblend zu bilden. Typischerweise rangiert die Konzentration des thermoplastischen Olefincopolymeren in dem Blend von etwa 5 bis etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%.

[0026] Zugstäbe können aus dem oben beschriebenen AES-Blend auf einer Spritzgussmaschine bei etwa 225°C geformt werden und die Stäbe können auf einem Instron Universaltester untersucht werden. Die unerwarteten und verbesserten Eigenschaften beinhalten verbesserte Kerb-Izod-Schlagfestigkeit, erhöhte maximale Dehnung und verringerte EPDM-Teilchengröße. Der Fachmann wird erkennen, wie diese Eigenschaften zu untersuchen sind. Die maximale Dehnung dieser Blends ist üblicherweise zumindest etwa 10%, vorzugsweise zumindest etwa 15% und bevorzugt zumindest etwa 25%, gemessen gemäß ASTM D638, die hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist. AES-Blends aus SAN, EPDM und dem erfindungsgemäßen EPDM-SAN zeigen Kerb-Izod-Schlagfestigkeiten von typischerweise zumindest etwa 90 Joule/M., vorzugsweise zumindest etwa 130 Joule/M. und bevorzugt etwa 335 Joule/M., gemessen gemäß American Standard Testing Method (ASTM) D256, die ebenfalls hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird. EPDM-Teilchengröße wird reduziert, wenn das erfindungsgemäße EPDM-SAN-Copolymer in einem AES-Blend verwendet wird, gemessen durch Untersuchung der Probe unter einem Rasterelektronenmikroskop.

[0027] Die folgenden zusätzlichen Beispiele stellen die Basisanmeldung EP-A-0 661 333 dar. Alle erhaltenen Produkte können durch herkömmliche Techniken, wie z.B. Protonen- und Kohlenstoff 13-kernmagnetische Resonanzspektroskopie sowie Infrarotspektroskopie bestätigt werden.

Beispiel 4

[0028] Die Synthese eines Styrol-Acrylnitril-Additionspolymeren aus 1,0 Mol-Prozent Acrylsäurefunktionalität wird erreicht durch Beladen eines 5 l 3-Halsrundkolben, ausgerüstet mit einem Rührer und Thermometer mit 800 ml (6,98 Mol) Styrol, 300 ml (4,56 Mol) Acrylnitril, 8,29 g (115 mmol, 1 Mol-Prozent) Acrylsäure, 3,83 g (23,3 mmol) AIBN und 1,5 l Methylethylketon, um eine Mischung herzustellen. Die Mischung wird dann 5 Minuten mit Stickstoff gespült und dann bei 70°C 24 Stunden gerührt. Die erhaltene viskose Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in Methanol unter Verwendung eines herkömmlichen Mischers gefällt. Das Polymer wird durch Filtration isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumofen bei 60°C 48 Stunden getrocknet, um 731 (73% isolierte Ausbeute) eines weißen Pulvers SAN-A zu ergeben. FTIR-Spektroskopie bestätigt den Einbau des Säuremonomeren durch die Gegenwart der Carbonylabsorption bei 1730 cm^{-1}. Qualitative Analyse des FTIR-Spektrums offenbart eine Acrylnitrilkonzentration von 27 Gew.-%.

Beispiel 5

[0029] SAN aus 1 Mol-% Acrylsäure, wie in Beispiel 4 hergestellt, wird mit Orthoester funktionalisiertem EPDM taumelvermischt und in einem Zwillingsschraubenextruder bei 450°F extrudiert, um ein Extrudat herzustellen (EPDM, SAN und Copolymer). Das Extrudat wird in einem Wasserbad gekühlt, pelletisiert und 4 Stunden bei 80°C getrocknet. Copolymeranalyse wird aus Acetonextraktionen erhalten, die jegliches unreagiertes SAN weglösen und unreagiertes EPDM und EPDM-SAN-Copolymer als unlöslich zurücklassen. Die Analyse ergibt hohe Grade an Pfropfung und demzufolge Copolymerbildung.

[0030] Es wird erwartet, dass isolierte Copolymere, die durch Extrusion oder Lösungspolymerisation hergestellt werden, mit zusätzlichem nicht funktionalisiertem oder funktionalisiertem SAN und EPDM taumelgemischt und unter ähnlichen Bedingungen zu den oben beschriebenen extrudiert werden können, um AES-Blends herzustellen.

[0031] Es wird bemerkt, dass die derzeitigen Blends in situ in einem Extruder hergestellt werden können. Alternativ können auch im Wesentlichen reine Copolymere hergestellt und isoliert werden. Nachfolgende Blends können hergestellt werden durch Vermischen der isolierten Copolymere mit zusätzlichen Harzen, gefolgt von Extrudieren in einer ähnlichen Art und Weise wie in der in Beispiel 5 beschriebenen.

[0032] Die Copolymere in Tabelle 1, die folgt, wurden in der Art und Weise wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt. Der in allen Proben verwendete Radikalinitiator ist Dicumylperoxid, mit Ausnahme von Beispiel 3, wo 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexan verwendet wird. Die Daten bestätigen die Copolymerbildung.

Tabelle 1

Probe	EPDM(Gew.-%)[a] + SAN(Gew.-%)[b]	Copolymer-Bindung	Gew.-% Unlösliches[f]
1 (Kontrolle)	EPDM-1%-OE(50%)+SAN(50%)	Keine	53,0
2	EPDM-1%-OE(50%)+SAN-1%-A(50%)[c]	Ester	54,8
3	EPDM-1%-OE(50%)+SAN-1%-A(50%)[c]	Ester	56,3
4	EPDM-2%-OE(50%)+SAN-1%-A(50%)[c]	Ester	54,2
5	EPDM-2%-OE(50%)+SAN-1%-A(50%)[d]	Ester	56,1
6	EPDM-2%-OE(50%)+SAN-1%-A(50%)[d,e]	Ester	66,6

[a]EPDM-1%-OE und EPDM-2%-OE sind EPDM, funktionalisiert mit 1 Mol-% bzw. 2 Mol-% cyclischem Orthoes-

ter
[b]SAN-1%-A ist SAN, funktionalisiert mit 1 Mol-% Acrylsäure
[c]SAN-1%-A in Pulverform
[d]SAN-1%-A in Pelletform
[e]EPDM-2%-OE (80%) + SAN-1%-A (20%)-Copolymer wurde vorextrudiert und getrocknet, um ein 80/20-Copolymer zu bilden. 62,5% des 80/20-Copolymeren werden mit 37,5% SAN-1%-A vermischt, um Probe 6 zu bilden.
[f]Copolymer-Analyse, erhalten aus Acetonextraktionen, bestätigt durch Messung der Menge an unlöslichem EPDM-SAN-Copolymer und EPDM.

[0033] Die Blends in Tabelle 2 werden hergestellt durch Vermischen der Copolymeren in Tabelle 1 mit SAN-Harz. Alle Blends werden auf einem Doppelschraubenextruder bei 450°F extrudiert. Das Extrudat wird in einem Wasserbad gekühlt, pelletisiert und 4 Stunden bei 80°C getrocknet. Die prozentuale maximale Dehnung und Kerb-Izod-Werte bestätigen die neuen und unerwarteten Ergebnisse der gegenwärtigen Erfindung.

Tabelle 2

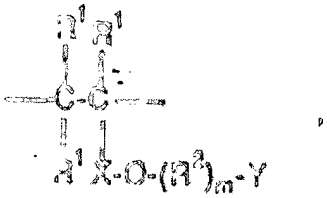
Probe	EPDM-SAN Copolymer[a]-Blend (50 Gew.-%), extrudiert mit SAN (50 Gew.-%)	50 Gew.-% Polymer im Blend	Kerb-Izod Joule/M	Maximale Dehnung %
1 (Kontrolle)	Copolymer 1	SAN	32,0	6,3
2	Copolymer 2	SAN	144,0	16,6
3	Copolymer 3	SAN	202,9	12,6
4	Copolymer 4	SAN	272,3	16,0
5	Copolymer 5	SAN	90,8	9,4
6	Copolymer 6	SAN	336,4	25,6

[a]Copolymer korrespondiert zu jenen, die in Tabelle 1 beschrieben sind.

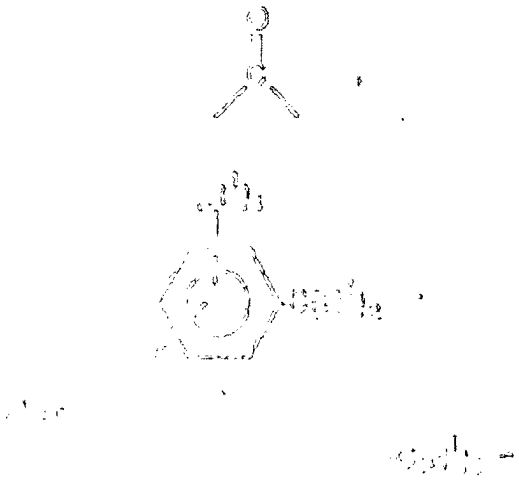
[0034] Aus Tabelle 2 wird offensichtlich, dass die thermoplastischen Olefincopolymeren der gegenwärtigen Erfindung unerwarteterweise Kerb-Izod-Werte sowie Zugdehnungswerte verbessern.

Patentansprüche

1. Ein thermoplastisches Olefin Copolymer, dadurch hergestellt, dass man ein Orthoester oder Orthocarbonat funktionalisiertes Olefinpolymer mit einem funktionalisierten Polyphenylenether oder Polyphenylensulfid umsetzt, wobei:
(a) das Orthoester oder Orthocarbonat funktionalisierte Olefinpolymer Struktureinheiten der Formel umfasst



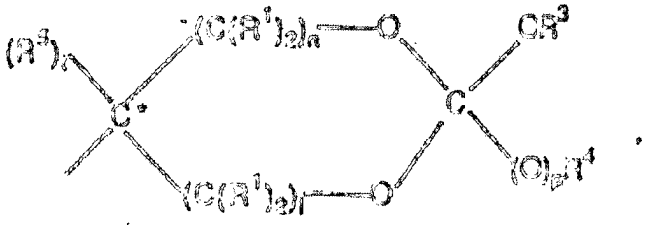
worin jedes R^1 unabhängig ein Wasserstoff ist, C_1-C_5 Kohlenwasserstoff, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest oder ein Halogen und R^2 -CH_2- ist oder ein substituierter oder unsubstituierter divalenter aromatischer Rest und m ist jede beliebige ganze Zahl größer als oder gleich 1 und X die Formeln hat



und Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Resten von zyklischen Orthocarbonaten und zyklischen Orthoestern; und
b) das Polyphenylenether- oder Polyphenylensulfidpolymer Säure-, Säureanhydrid- oder Thiolfunktionalität besitzt.

2. Ein thermoplastisches Olefin Copolymer nach Anspruch 1, wobei das Copolymer Ester- oder Sulfidolefinpolymer an Polyphenylenether- oder Polyphenylensulfidpolymer Bindungen umfasst.

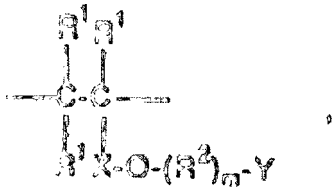
3. Ein thermoplastisches Olefin Copolymer nach Anspruch 1, wobei die zyklischen Orthocarbonate und zyklischen Orthoesterreste die Formel haben



worin R^3 primäres oder sekundäres C_1-C_{10} Alkyl ist oder Aralkyl oder ein aromatischer C_6-C_{10} Rest oder ein Alkenrest, der einen zweiten 4- bis 8-gliedrigen Ring mit C* bildet, um so eine bizyklische Verbindung herzustellen, und R^4 ein primäres oder sekundäres C_1-C_{10} Alkyl ist oder Aralkyl oder ein aromatischer C_6-C_{10} Rest und R^3 und R^4 zusammen mit Atomen, welche sie verbinden, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring formen können, um so eine Spirobizyklo-Verbindung herzustellen, und R^5 eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und p ist 0 oder 1 und t ist 0, wenn R^3 und C* eine bizyklische Verbindung bilden, und anderenfalls 1.

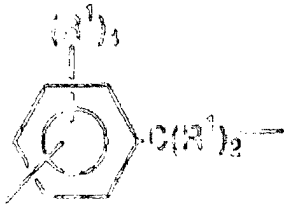
4. Ein thermoplastisches Olefin Copolymer nach Anspruch 1, wobei das Copolymer in der Schmelze oder in Lösung hergestellt wird.

5. Ein Blend umfassend ein thermoplastisches Olefin Copolymer und ein Polymer geeignet zur Erzeugung des Blends, wobei das Copolymer dadurch hergestellt wird, dass man ein Orthoester oder Orthocarbonat funktionalisiertes Olefinpolymer mit einem Polyphenylenether oder Polyphenylensulfidpolymer umsetzt, wobei:
das Orthoester oder Orthocarbonat funktionalisierte Olefinpolymer Struktureinheiten der Formel umfasst

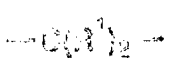


worin jedes R^1 unabhängig ein Wasserstoff ist, C_1-C_5 Kohlenwasserstoff, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest oder ein Halogen und R^2 $-CH_2-$ ist oder ein substituierter oder unsubstituierter divalenter aromatischer Rest und m ist eine beliebige ganze Zahl größer oder gleich 1 und X die Formeln hat





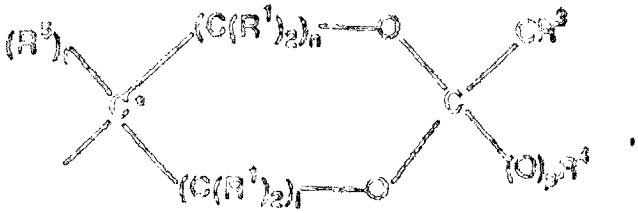
oder



und Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Resten von zyklischen Orthocarbonaten und zyklischen Orthoestern:
(b) das Polyphenylenether- oder Polyphenylensulfidpolymer Säure-, Säureanhydrid- oder Thiolfunktionalität hat.

6. Ein Blend nach Anspruch 5, wobei das Polymer ein Polyphenylenether, Polyphenylensulfid, Polystyrol oder Acryl ist.

7. Ein Blend nach Anspruch 5, wobei zyklische Orthocarbonat- und zyklische Orthoesterreste die Formel haben



worin R^3 ein primäres oder sekundäres C_1-C_{10} Alkyl ist oder Aralkyl oder ein aromatischer C_6-C_{10} Rest oder ein Alkenrest, der einen zweiten 4- bis 8-gliedrigen Ring mit C* bildet, um eine Bizyklo-Verbindung herzustellen, und R^4 ein primäres oder sekundäres C_1-C_{10} Alkyl ist oder Aralkyl oder ein aromatischer C_6-C_{10} Rest, und R^3 und R^4 zusammen mit Atomen, welche sie verbinden, ein 4- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, um eine Spirobizyklo-Verbindung herzustellen, und R^5 ein Wasserstoff, ein Alkyl oder Aryl ist und 10 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und p 0 oder 1 ist und t 0 ist, wenn R^3 und C* eine bizyklische Verbindung bilden, und anderenfalls 1.

8. Ein Blend nach Anspruch 5, wobei der Blend in der Schmelze oder in der Lösung hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen