(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 47 392 A1** 2005.05.12

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 47 392.0**
(22) Anmeldetag: **09.10.2003**
(43) Offenlegungstag: **12.05.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 77/00**
C08L 51/06

(71) Anmelder:
KOMETRA Kunststoff-Modifikatoren und -Additiv AG, 06258 Schkopau, DE

(74) Vertreter:
Voigt, W., Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06108 Halle

(72) Erfinder:
Häußler, Lutz, Dipl.-Chem. Dr., 06108 Halle, DE;
Gerecke, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle, DE;
Rapthel, Inno, Dipl.-Chem. Dr., 06120 Halle, DE;
Besser, Klaus-Dieter, Dipl.-Ing., 04158 Leipzig, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 101 23 825 A1
EP 08 78 510 A1
WO 94/25 526

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Schlagzähe Polyamid-Formmassen**

(57) Zusammenfassung: Schlagzähe Polyamid-Formmassen aus 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids (PA), insbesondere PA 6, PA 6.6, Co-PA 6.6/6, PA 4.6, PA 11 und PA 12, und 1 bis 60 Masse-% eines carboxylierten Ethylencopolymer (blend)s, erhalten durch einen in zwei Stufen durchgeführten radikalischen Pfropfpolymerisationsprozess, wonach in einer 1. Festphasenpfropfstufe ein unter den α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden ausgewähltes Säuremonomer, vorzugsweise Acrylsäure (AS) und/oder Maleinsäureanhydrid (MSA), auf ein fest-fluides partikuläres Ethylencopolymer mit 2 bis maximal 25 Masse-% einpolymerisierten C_4- bis C_8-Olefineinheiten bei einer Reaktionstemperatur zwischen 50 und 130°C vorgepfropft und nachfolgend in eienr 2. Schmelzpfropfstufe unter Hinzufügung eines Ethylencopolymers mit 25 bis maximal 50 Masse-% einpolymerisierten C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR) sowie eines Säuremonomers, vorzugsweise MSA, bei einer Massetemperatur zwischen 180 und 280°C weitergepfropft und in einer dritten in einem Extruder durchgeführten Compoundierstufe das erhaltene carboxylierte Ethylencopolymer(blend), vorzugsweise unter Zusatz von modifizierten EOR, ind das Polyamid eingemischt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft schlagzähe Polyamid-Formmassen aus 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids und 1 bis 60 Masse-% eines kompatiblen Ethylen(co)polymers bzw. Ethylen(co)polymercompounds sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Stand der Technik

[0002] Für zahlreiche Anwendungen von Formmassen auf Basis thermoplastischer Polyamide (PA), insbesondere Polycapronamid (PA 6), Polyhexamethylenadipinamid (PA 6.6) bzw. ihrer Mischkondensate (PA 6.6/6), Polylaurinlactam (PA 12), Polyundecanolactam (PA 11) und anderer, ist eine hohe Gebrauchszähigkeit im trockenen bzw. unkonditionierten („spritzfrischen") Zustand bei gleichzeitiger Sicherung eines hohen Festigkeits-Steifigkeits-Niveaus über einen breiteren Temperaturbereich zu erreichen. Diese Forderung kann durch Einarbeiten einer geeigneten verträglichen Schlagzähkomponente erfüllt werden.

[0003] Als besonders wirksame polymere Schlagzähmodifikatoren werden entweder olefinische Co- und Terpolymere mit in der Hauptkette eingebauten carbonsäure- oder anhydridgruppenhaltigen Monomereinheiten – oder für die Erreichung besonders hoher Schlagzäh-Kennwerte – durch Pfropfung von Säure(anhydrid)monomeren, insbesondere (Meth)Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, modifizierte Olefinpolymere verwendet. Die Schlagzähwirkung beider Modifikatorarten basiert auf der chemischen Reaktion ihrer Carboxyl- bzw. Anhydridgruppen mit den Polyamid-Aminogruppen, wodurch die „elastomeren" olefinischen Polymerrückgratpartikel feinteilig in der PA-Matrix dispergiert werden und die Zähigkeit des Polyamids sprunghaften ansteigt.

[0004] Die in Polyamid-Formmassen eingesetzten carboxylierten Olefinpolymere auf Basis von Polyethylenen (LDPE, HDPE) und besonders Ethylen/α,β-ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_{12}-Olefin (vorzugsweise Propen und/oder Buten und/oder (Methyl-) Penten und/oder Hexen und/oder 1-Octen)-Copolymeren, des Weiteren Ethylen/Vi-nylacetat- und Ethylen/(Meth)Acrylsäure-C_2- bis C_{18}-Alkylester-Copolymeren, Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol- oder Styrol/Ethylen-(Ethylen)-Propylen/Styrol-Dreiblockcopolymeren, einschließlich ihrer Compounds untereinander oder mit Polypropylen (PP) und solcher, die als Hauptkomponente Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) oder Ethylen/Propylen/(nicht konjugiertes) Dien-Terpolymere (EPDM) besitzen, werden im Allgemeinen mittels reaktiver Extrusion bei hohen Temperaturen (150–300 °C) durch Pfropfung eines Säuremonomers, wie besonders Maleinsäureanhydrid (MSA), auf ein olefinisches Rückgratpolymer in Gegenwart eines radikalbildenden peroxidischen Initiators hergestellt (US 4.174.358, EP 0180302 A2, EP 0235876 B1, EP 0266221 B1, EP 0287140 B1, EP 0403109 A2, WO 91/18053; EP 0581360 B1, EP 0696303 B1, EP 0878510 B1).

[0005] Die mit solchen Schmelzepfropfprodukten ausgerüsteten schlagzähen Polyamid-Formmassen genügen auf Grund der zumeist geringen Pfropfgrade der carboxylierten Olefinpolymere und ihrer dadurch geringen Schlagzähwirkung, bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen und kurzen Verweilzeiten im Extruder sowie der zumeist gleichzeitig als Nebenreaktion auftretenden peroxidischen Vernetzung und gegebenenfalls zu beobachtenden Degradation des Polymerrückgrates, im Allgemeinen nicht höheren verarbeitungs- und anwendungstechnischen Ansprüchen.

[0006] Während die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen, d. h. unterhalb des Schmelzpunkts des olefinischen Polymerrückgrates (Pfropfsubstrats) durchgeführte Pfropf-Funktionalisierung in einem Lösemittel auf Grund der technologisch sehr aufwendigen Polymer-Auflösung und vor allem der notwendigen Lösemittelabtrennung und -rückgewinnung nach erfolgter Pfropfreaktion keine wirtschaftliche Alternative zur Schmelze-Pfropfung von Säure(anhydrid)monomeren ist, basiert die in fest-fluider partikulärer Polymerphase durchgeführte Funktionalisierung von Olefinpolymeren auf einer wirtschaftlichen Technologie (DD 275159 A3, DD 275160 A3, DD 300977 A7, EP 0469693 B1, EP 0642538 B1, DE 43 426 05 A1, EP 0519341 B1).

[0007] Besonders geeignete Pfropfsubstrate sind teilkristalline Olefinpolymere, die in der sich zwischen ihrem Glas- und Schmelzpunkt ausbildenden amorphen Phase hohe Diffusionsgeschwindigkeiten für niedermolekulare Verbindungen wie Säure(anhydrid)monomere, eine Voraussetzung für hohe Carboxylierungsgrade, zulassen. Während der kristalline Anteil der Pfropfsubstrate die Formstabilität der Polymerpartikel bis zum Schmelzpunkt gewährleistet, erfolgt die eigentliche Pfropfung in den amorphen Bereichen des Pfropfsubstrats. Da die Pfropfpolymerisationsgeschwindigkeit in erster Linie von der Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers abhängt, spielen auch die Morphologie des Olefinpolymers, insbesondere die Teilchengröße, und die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle.

[0008] Daraus folgt, dass die verschiedenen sich in ihrem kristallinen Aufbau unterscheidenden Olefinpolymere bezüglich ihrer Eignung als Festphasen-Pfropfsubstrat deutliche Unterschiede aufweisen. So werden hohe Pfropfgrade mit feinteiligen, insbesondere pulverförmigen Olefinpolymeren erreicht, die einen mittleren bis hohen Kristallinitätsgrad besitzen (DD 275159 A3, DD 300977 A7, DE 41 239 72 A1).

[0009] Amorphe sowie niedrig-kristalline, im Allgemeinen leicht aufschmelzbare Olefinpolymere sind als Polymerrückgrat – wenn überhaupt als Pulver verfügbar – für die freie radikalische Festphasen-Pfropfung nicht oder nur bedingt, d. h. nur unter Akzeptanz sehr geringer Pfropfgrade, verwendbar. Somit bleibt verschiedenen, besonders für die Schlagzäh-Ausrüstung von Polyamiden wirksamen Olefinelastomeren, die in geeigneter Weise zuvor carboxyliert werden müssen, die Festphasen-Pfropffunktionalisierung verschlossen.

[0010] Zu den effektiven olefinischen Schlagzähmodifikatoren zählen vor allem lineare Ethylencopolymere mit niedriger Dichte, entweder mit einem niedrigen C_3- bis C_8-Olefin-Comonomeranteil von unterhalb 10 Masse-% (LLDPE) oder mit höherem C_4- bis C_8-Olefin-Comonomeranteil (oberhalb 10 Masse-%), insbesondere Ethylen/1-Octen-Copolymere (EOC), die zwecks ihrer Funktionalisierung ausschließlich mittels Schmelze-Pfropfung bevorzugt unter Verwendung von MSA als Pfropfagens carboxyliert (US 5.346.963, WO 98/42760 A1, US 6.384.139 B1, US 6.331.592 B1; DE 198 41 303 A1, WO 01/92357 A1) und bevorzugt als Schlagzähkomponente in Polyamide eingemischt werden (EP 0696303 B1, EP 0754731 B1, EP 0878510 B1).

[0011] Der Nachteil der schmelzegepfropften linearen Ethylencopolymere besteht in ihrem niedrigen Carboxylierungsgrad oder – bei stärkerer Carboxylierung mit hohen Konzentrationen an peroxidischem Initiator – in ihrem hohen Vernetzungsgrad, der sich besonders für die Schlagzähausrüstung von Polyamiden negativ auswirkt.

[0012] Darüber hinaus sind für die „erzwungene" höhere Carboxylierung, insbesondere für MSA-Pfropfgehalte > 0,5 Masse-%, deutlich höhere Säuremonomer-Mengen notwendig, die zum überwiegenden Teil bei den im Reaktionsextruder vorliegenden hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten nicht vollständig umgesetzt werden oder durch Bildung flüchtiger oligomerer Reaktionsprodukte sich der Pfropfreaktion entziehen und damit nicht nur die Pfropfeffizienz stark absenken, sondern auch sehr kostenintensive Maßnahmen zwecks Einschränkung der Umweltbelastung erfordern.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, unter Vermeidung der beschriebenen Nachteile schlagzähe Polyamid-Formmassen mittels pfropfmodifizierter Ethylen/α,β-ethylenisch ungesättigte C_3- bis C_{12}-Olefin-Copolymere bzw. -Copolymerblends sowie ein Verfahren ihrer Herstellung zu entwickeln.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schlagzähe Polyamid-Formmassen der Zusammensetzung 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids und 1 bis 60 Masse-% einer Ethylencopolymer(blend)-Komponente erhalten dadurch, dass
in einer 1. Stufe
auf 100 Masseteile fest-fluides partikuläres Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefineinheiten (LLDPE) und/oder > 75 bis 90 Masse-% Ethylen-/10 bis < 25 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOP) 0,1 bis 5 Masseteile eines Säuremonomers bzw. Säuremonomergemischs aus der Gruppe der α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 5 Masseteilen mindestens eines Comonomers aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder der (Meth)Acrylsäureester der primären C_1- bis C_{12}-Alkohole – hinzugefügt und in Gegenwart von 0,001 bis 5 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) von 70 bis 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte Ethylencopolymermenge bezogenen Säuremonomeranteil (Carboxylierungsgrad) von 0,05 bis 1,5 Masse-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,2 Masse-%, bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C, gepfropft worden sind und
anschließend in einer 2. Stufe
100 Masseteile des in der 1. Festphasenpfropfstufe carboxylierten Ethylencopolymers nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopolymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR) sowie 0,5 bis 60 Masseteilen eines Säuremonomers – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 30 Masseteilen eines aus der Gruppe der Vinylaromaten – und 0,01 bis 12 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 180 und 280 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 260 °C, bis zu einem Carboxylie-rungsgrad von 0,2 bis 5 Masse-%, vorzugsweise von 0,3 bis 4 Masse-%, umgesetzt worden sind und
in einer nachfolgenden 3. Stufe

1 bis 60 Masseteile, vorzugsweise 3 bis 30 Masseteile, des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten Ethylencopolymer der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR), wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR bis maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR bestehende Gesamtmenge, betragen kann – in einem Extruder mit 40 bis 99 Masseteilen, vorzugsweise 70 bis 97 Masseteilen Polyamid bei einer Massetemperatur zwischen 180 und 320 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 290 °C, compoundiert worden sind.

[0015] Als schlagzäh auszurüstende Polyamide (PA) können in den erfindungsgemäßen Formmassen die linearen und partiell aromatischen teilkristallinen sowie amorphen thermoplastisch verarbeitbaren PA mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5, vorzugsweise 2,2 bis 4,5 (gemessen an einer einprozentigen Lösung in Kresol oder in 96-prozentiger Schwefelsäure bei 23 °C) eingesetzt werden.

[0016] Neben den wichtigsten verwendbaren linearen teilkristallinen Polyamiden (PA), insbesondere Polycaprolactam (PA 6), Polyhexamethylenadipinamid (PA 6.6), Polyundecanolactam (PA 11), Polylaurinlactam (PA 12), Polyhexamethylenazelainamid (PA 6.9), Polyhexamethylensebacinamid (PA 6.10), Polytetramethylenadipinamid (PA 4.6), Polyhexamethylendodecanamid (PA 6.12), können auch Mischungen dieser PA oder Copolyamide, bevorzugt solche, die sowohl Einheiten von ε-Caprolactam als auch Einheiten von Hexamethylendiamin und Adipinsäure besitzen (PA 6.6/6), gegebenenfalls als Dicarbonsäure zumindest teilweise eine aromatische Säure wie Terephthal- und/oder Isophthalsäure (PA 6/6T, PA 6.6/6T, PA 6.6/6I, PA 6.6/6/6T), eingesetzt werden.

[0017] Auch die durch Umsetzung von Terephthal- oder Isophthalsäure bzw. Mischungen aus diesen beiden Säuren mit Hexamethylendiamin erhaltenen amorphen PA, wie Polytrimethylhexamethylenterephthalamid (PA 6-3-T), Polyhexamethylenisophthal-amid (PA 6I) und das entsprechende Polycokondensat (PA 6IT), sind ebenso wie die durch Umsetzung von aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit äquimolaren Mengen an aromatischen Diaminen, insbesondere m-Xylylen-diamin, erhaltenen teilkristallinen partiell aromatischen Polyamide (Polyarylamide), wie z. B. Poly(m-xylylenadipinamid) (PA XMD6), als Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen verwendbar.

[0018] Bevorzugte Polyamide sind PA 6, PA 6.6, Copolyamide PA 6.6/6, PA 4.6, PA 11 und PA 12, einschließlich ihrer Mischungen untereinander.

[0019] Für die Carboxylierung sind aus der Gruppe der linearen Ethylen/α,β-ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_{12}-Olefin-Copolymere als Pfropfsubstrate für die Festphasenpfropfstufe vorzugsweise solche mit 2 bis maximal 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefin-einheiten (LLDPE) und/oder 10 bis maximal 25 Masse-% C_4- bis C_8-Olefin-, insbesondere Buten-, Hexen- und/oder Octeneinheiten (EOP), sowie für die Schmelzepfropfstufe vorzugsweise solche mit 25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefin- (EOR), insbesondere 1-Octeneinheiten (EOR*), geeignet.

[0020] Die Steuerung des Gehalts an C_4- bis C_8-Olefin in den statistischen Ethylencopolymeren wird durch die gezielte Anordnung der Comonomere in der Polymerkette mittels Katalysatoren mit einheitlichen aktiven Zentren, insbesondere durch die sogenannte Constrained Geometry Catalyst (CGC) Technology von The Dow Chemical Company, auf der Grundlage spezieller Metallocen-Katalysator-Systeme erreicht (EP 0416815 B1, US 5.703.187, US 5.872.201).

[0021] Die für die Carboxylierung verwendeten Ethylencopolymere, vorzugsweise Ethylen (50–75 Masse-%)/1-Octen (25–50 Masse-%)-Copolymere (EOR*), werden außerdem in unmodifizierter Form mit einem auf die gesamte (carboxylierte plus unmodifizierte) Ethylencopolymermasse bezogenen Anteil bis maximal 80 Masse-%, als Zusatzkomponente – entweder separat und/oder zusammen mit dem in der 2. Pfropfstufe erhaltenen carboxylierten Ethylencopolymer und/oder mit dem zu modifizierendem PA, gegebenenfalls in Form eines PA-Vorcompounds, eingeführt – für die 3. Prozessstufe, der PA-Compoundierung, verwendet.

[0022] Als Säuremonomere werden α,β-ethylenisch-ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie besonders (Meth)Acryl- oder Fumarsäure, und Säureanhydride, wie besonders Malein- und Itaconsäureanhydrid, eingesetzt. Bevorzugte Säuremonomere sind Acrylsäure (AS) und besonders Maleinsäureanhydrid (MSA).

[0023] Die Säuremonomere können auch als Mischung mit einem Comonomer aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder der C_1- bis C_{12}-Alkylester der Acryl- oder Meth-acrylsäure entsprechend Zusammensetzungen 100–20 Masse-% Säure- und 0–80 Masse-% Comonomer, vorzugsweise 90–30 Masse-% Säure- und 10–70 Masse-% Comonomer, in der ersten Pfropfstufe und gegebenenfalls mit Vinylaromaten in gleichen Säure-/Co-

monomer-Zusammensetzungen auch in der zweiten Pfropfstufe eingesetzt werden.

[0024] Als Comonomere werden besonders Styrol und/oder α-Methylstyrol und/oder Ethyl-acrylat (EA) und/oder n-Butylacrylat (BA) und/oder Methylmethacrylat (MMA), verwendet. Styrol ist das bevorzugte Comonomer.

[0025] Für eine Reihe von Anwendungsfällen haben sich „(Co)Pfropf"-Anteile mittels Verwendung von Säuremonomer/Comonomer-Mischungen, insbesondere MSA/Styrol- oder auch AS/Styrol-Zusammensetzungen, für die Steuerung spezieller Pfropfprodukteigenschaften als vorteilhaft erwiesen.

[0026] Die radikalisch initiierte Pfropfreaktion wird zwecks Erreichung von in beiden Pfropfprozessstufen ausreichenden Carboxylierungsgraden sowie einer gleichmäßigen Pfropfung vorteilhaft unter Verwendung eines Radikalbildners, insbesondere eines organischen peroxygruppenhaltigen Initiators mit einer Halbwertstemperatur nach einer Stunde bzw. nach einer Minute (gemessen in 0,1 molarer Monochlorbenzol-Lösung) $T_{HW/1h}$ zwischen 70 und 200 °C bzw. $T_{HW/1min}$ zwischen 100 und 240 °C, in einer auf das Ethylen(co)polymer-Rückgrat bezogenen Konzentration zwischen 0,001 und 10 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 Masse-%, durchgeführt.

[0027] Ausgewählte Beispiele für verwendbare Radikalbildner sind Dilauroylperoxid (DLPO) mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) von 79 °C, Dibenzoylperoxid (DBPO) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-isobutyrat (TBPIB) mit $T_{HW/1h}$ von 98 °C, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan (DTBPC) mit $T_{HW/1h}$ von 113 °C, tert.-Butylperbenzoat (TBPB) mit $T_{HW/1h}$ von 122 °C, Dicumylperoxid (DCP) mit $T_{HW/1h}$ von 132 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 172 °C, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan (DHBP) mit $T_{HW/1h}$ von 134 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 174 °C, 2, 5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-(3) (DYBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 184 °C, Di-tert.-butylperoxid (TBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 183 °C, Cumolhydroperoxid (CHP) mit $T_{HW/1h}$ von 166 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 222 °C und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) mit $T_{HW/1h}$ von 185 °C bzw. $T_{HW/1min}$ von 227 °C.

[0028] Während in der fest-fluiden 1. Pfropfstufe für Reaktionstemperaturen zwischen ca. 50 und ca. 130 °C besonders DLPO, DBPO, TBPEH, TBPIP, DTBPC und TBPB geeignete Radikalbildner sind, werden in der schmelz-flüssigen 2. Pfropfstufe bei Massetemperaturen zwischen ca. 180 und ca. 280 °C und Verweilzeiten zwischen ca. 0,5 und ca. 2 min besonders DCP, DHBP, DYBP, TBP, CHP und TBHP als Initiatoren eingesetzt.

[0029] Bevorzugt werden Polymerisationsmischungen aus MSA und/oder AS als Säuremonomer, gegebenenfalls – besonders in der ersten Pfropfstufe – Säuremonomer/Co-monomer (vorzugsweise Styrol)-Mischungen mit einem Anteil bis maximal 80 Masse-% Comonomer, und Radikalbildner entsprechend einem für beide Pfropfcarboxylierungsstufen zu wählenden Masseverhältnis aus einzusetzendem(n) Monomer(en) (Säure- plus Comonomer) und Radikalbildner zwischen 200 und 0,2, vorzugsweise zwischen 50 und 1, verwendet.

[0030] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung schlagzäher Polyamid-Formmassen der Zusammensetzung 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids und 1 bis 60 Masse-% einer Ethylencopolymer(blend)-Komponente, wonach
in einer 1. Stufe (Festphasenpfropfstufe)
auf 100 Masseteile fest-fluides partikuläres Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefineinheiten (LLDPE) und/oder > 75 bis 90 Masse-% Ethylen-/10 bis < 25 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinizeiten (EOP) 0,1 bis 5 Masseteile eines Säuremonomers bzw. Säuremonomergemischs aus der Gruppe der α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 5 Masseteilen mindestens eines Comonomers aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder der (Meth-)Acrylsäureester der primären C_1- bis C_{12}-Alkohole – hinzugefügt und in Gegenwart von 0,001 bis 5 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) von 80 bis 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte Ethylencopolymermenge bezogenen Säuremonomeranteil (Carboxylierungsgrad) von 0,05 bis 1,5 Masse-% bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 130 °C gepfropft werden und anschließend in einer 2. Stufe (Schmelzepfropfstufe) 100 Masseteile des in der 1. Festphasen-Pfropfstufe carboxylierten Ethylencopoly-mers nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopolymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR) sowie 0,5 bis 60 Masseteilen eines Säuremonomers – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 30 Masseteilen eines aus der Gruppe der Vinylaromaten ausgewählten Comonomers – und 0,01 bis 12 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 180 und 280 °C bis zu einem Carboxylierungsgrad von 0,2 bis 5 Masse-% umgesetzt

werden und
in einer nachfolgenden 3. Stufe (Compoundierstufe)
1 bis 60 Masseteile des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten Ethylencopolymer der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR), wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR bis maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR bestehende Gesamtmenge, betragen kann – in einem Extruder mit 40 bis 99 Masseteilen Polyamid bei einer Massetemperatur zwischen 180 und 320 °C compoundiert werden.

[0031] Eine bevorzugte Ausführungsform zur Herstellung schlagzäher Polyamid-Form-massen besteht darin, dass
in einer 1. Stufe
auf 100 Masseteile pulveriges und/oder körniges und/oder granulares und/oder in anderer partikulärer Form vorliegendes Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefineinheiten (LLDPE) 0,2 bis 4 Masseteile MSA – allein oder als Mischung mit einem auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Comonomeranteil von maximal 50 Masse-% Styrol – hinzugefügt und in Gegenwart von 0,005 bis 2 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 80 und 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte LLDPE-Menge bezogenen MSA-Anteil (Carboxylierungsgrad) von 0,1 bis 1,2 Masse-% bei Reaktionstemperaturen zwischen 60 und 120 °C gepfropft werden und
in einer 2. Stufe
100 Masseteile des in der 1. Festphasenpfropfstufe carboxylierten LLDPE nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopolymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% 1-Octeneinhei-ten (EOR*) sowie von 0,6 bis 30 Masseteilen MSA und 0,01 bis 10 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 200 und 260 °C bis zu einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,3 und 4 Masse-% umgesetzt werden und
in einer nachfolgenden 3. Stufe
3 bis 30 Masseteile des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten EOR*, wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR* bis zu maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR* bestehende Gesamtmenge betragen kann – zusammen mit 70 bis 97 Masseteilen eines unter PA 6, PA 6.6, Co-PA 6.6/6, PA 12 und PA 11, einschließlich ihrer Mischungen untereinander, ausgewählten Polyamids in einem Extruder bei einer Massetemperatur zwischen 200 und 290 °C compoundiert werden.

[0032] Der Vorteil der mittels erfindungsgemäßem Prozess erhaltenen schlagzäh modifizierten Polyamide gegenüber den – entweder mit „reinen" Schmelze- oder mit einstufigen Festphasen-Pfropfmodifikatoren unter Verwendung analoger Ethylen(co)polymerrückgrate – ausgerüsteten PA-Formmassen, besteht im deutlich höheren Anstieg der Schlagzähigkeit und anderer mechanischer Kennwerte bei gleichzeitiger Sicherung einer hohen Wirtschaftlichkeit, die besonders ausgeprägt ist, wenn als 3. Stufe die reaktive PA/Schlagzähmodifikator-Compoundierung entweder im gleichen Carboxylierungsextruder unmittelbar nach der 2. Pfropfstufe oder in einem direkt nachgeschalteten zweiten Extruder durchgeführt wird.

[0033] Die hohe Schlagzähwirkung des carboxylierten Ethylencopolymer(blend)s basiert auf dem in der 1. Pfropfstufe einfach zu steuernden Festphasenprozess bei gleichzeitiger Erreichung hoher Monomerumsätze (sehr geringe Monomer-Restanteile) sowie der überraschend guten Eignung der in der Festphase carboxylierten Ethylencopolymere als Vorprodukte für die in der zweiten Stufe durchzuführende Schmelze-Funktionalisierung. Die auf diese Weise erhaltenen hoch-carboxylierten Ethylencopolymeren bzw. Ethylencopolymerblends weisen keine sich nachteilig auswirkenden Veränderung der Ethylencopolymerstruktur, z. B. eine hochgradige Vernetzung oder gegebenenfalls auch Degradationdefekte, auf.

[0034] Die erfindungsgemäße schlagzähe Polyamid-Formmasse wird durch nachfolgende Beispiele erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiel

1. Stufe (Festphasenpfropfstufe) Beispiel 1

[0035] In einen temperierbaren, mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten 0,2 m^3-Reaktor (Länge/Durchmesser-Verhältnis: 1,5 zu 1) werden 100 Masseteile eines pulverigen, linearen Polyethylens der Zusammenset-

zung 96 Masse-% Ethylen-/4 Masse-% 1-Octeneinheiten (C_8) mit einer Dichte von 0,925 g/cm^3, einer Schmelzflussrate MFR (190 °C /2,16 kg) von 47 g/10 min und einem mittleren Teilchendurchmesser d_T von 0,21 mm (LLDPE-1) als Pfropfsubstrat zusammen mit 0,25 Masseteilen Dilauroylperoxid (DLPO) als Radikalbildner bei einer Reaktorinnentemperatur von 23 °C vorgelegt und anschließend in Stickstoff-Atmosphäre bei einer Rührgeschwindigkeit von 80 min^{-1} insgesamt über eine Dispergierzeit t_D von 15 min unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf T_D von 30 °C vermischt, woraufhin mittels Vakuum-Anlegung die Restfeuchte vollständig entfernt wird.

[0036] Danach werden bei 30 °C 2,4 Masseteile MSA und 1,2 Masseteile Styrol (S) hinzugefügt, die Rührerdrehzahl auf 350 min^{-1} erhöht und die unter Stickstoff stehende Reaktionsmischung innerhalb einer Aufheizzeit t_A von 30 min auf eine Reaktionstemperatur T_{R1} von 87 °C gebracht.

[0037] Unter weiterer Temperaturerhöhung sowie Verringerung der Rührerdrehzahl auf 250 min^{-1} wird nach einer Reaktionszeit t_{R1}=30 min die Endreaktionstemperatur T_{R2} von 96 °C erreicht, bei der über eine Reaktionszeit t_{R2}=30 min unter Rührung von 250 min^{-1} die Pfropfung erfolgt. Die Reaktion wird daraufhin beendet, indem – nach Reduzierung der Rührgeschwindigkeit auf 80 min^{-1}-mittels Durchleiten von Stickstoff durch die fest-fluide Reaktionsproduktmasse nicht umgesetztes MSA und flüchtige Reaktionsnebenprodukte ausgetrieben werden.

[0038] Nach einer Desorptionszeit t_{Des} von 30 min wird das ca. 90 °C heiße Reaktionsprodukt in einen Kühlmischer geführt, woraus es nach Abkühlung auf ca. 50 °C in den Vorratsbehälter gelangt und für die nachfolgende Schmelze-Maleinierungsstufe bereitgehalten wird.

[0039] Von dem Festphasenpfropfprodukt sind folgende Kennwerte ermittelt worden:

- Auswaage des Reaktionsproduktes
- Gehalt an Carbonsäure, berechnet auf Masse-% MSA, mittels Rücktitration der durch den Maleinsäureanteil nicht neutralisierten Kalilauge, indem eine 2 g-Probe der Auswaage 6 h mit einer Mischung aus 100 ml wasser-gesättigtem Xylol und 20 ml 0,1-molarer methanolischer Kalilauge bei 80 °C behandelt und nach Zugabe einiger Tropfen einer 1%-igen methanolischen Phenolphthaleinlösung mit 0,1-molarer Salzsäure titriert wird:
  – für die (getrocknete) Auswaage den MSA-Masseanteil CS in Masse-%
  – für den im siedenden Methanol erhaltenen Rückstand, d. h. den vom Polymer-Rückgrat chemisch gebundenen („gepfropften") MSA-Masseanteil CS_{ex}, der sogenannte Carboxylierungs- bzw. Maleinierungsgrad, in Masse-% sowie
  – aus dem Extrakt der ermittelte Masseanteil an „ungebundener" Carbonsäure (in Form eines oligomeren MSA-Peroxid-Reaktionsproduktes) $P(MSA)_{ex}$
- Schmelzflussrate (MFR) nach ISO 1133 (190 °C/2,16 kg Auflagegewicht)

[0040] Folgende Kennwerte werden für das maleinierte LLDPE (Beispiel-Nr. 1) erhalten:

Auswaage	103,21 Masseteile
Carbonsäuregehalt CS	1,21 Masse-%
Carboxylierungsgrad CS_{ex}	1,05 Masse-%
ungebundene Carbonsäure $P(MSA)_{ex}$	0,11 Masse-%
MFR (190 °C/2,16 kg)	10 g/10 min

Beispiele 2 bis 11

[0041] Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Prozessführung werden unter Verwendung der nachfolgenden pulverförmigen Ethylencopolymer-Rückgrate
LLDPE-1: Dichte=0,925 g/cm^3, MFR (190°C/2,16 kg)=47 g/10 min
LLDPE-2: Dichte=0,920 g/cm^3, MFR (190°C/2,16 kg)=25 g/10 min
LLDPE-3: Dichte=0,934 g/cm^3, MFR (190°C/2,16 kg)=7 g/10 min
EOP* (C_8-Anteil=22 Ma.-%): Dichte=0,902 g/cm^3, MFR (190°C/2,16 kg)=30 g/10 min
mit einem der unten genannten Initiatoren, einem Funktionsmonomer (FM: MSA, AS) und zumeist einem Comonomer (CM: S, MMA oder BA) in unterschiedlichen Konzentrationen weitere carboxylierte Ethylencopolymere hergestellt.

[0042] Während das gemäß Beispiel 1 verwendete Dispergier-/Inertisierungs- und Aufheizregime entsprechend t_D = (15 ± 5) min, T_D = (30 ± 5) °C und t_A = (25 ± 10) min, einschließlich die gleiche Reaktionskomponen-

ten-Zuführung, gewählt worden ist, sind als wesentliche Pfropfbedingungen die Reaktionstemperatur(en) und die Monomer/Initiator-Verhältnisse variiert worden.

[0043] Der auf jeweils 100 Masseteile Pfropfprodukt bezogene, in Masse-% (Ma.-%) angegebene Carboxylierungsgrad CS_{ex} – ermittelt entsprechend der im Beispiel 1 für die MSA-Titration beschriebenen analytische Säurebestimmung – ist auch bei Verwendung von AS als Säuremonomer (FM) bestimmt worden (Angabe in Ma.-% AS).

[0044] Als Radikalbildner sind DLPO und DBPO verwendet worden.

[0045] In Tabelle 1 sind als Verfahrensparameter aufgeführt:
- Beispiel-Nummer und eingesetztes Rückgratpolymer (Spalte 1)
- Art und Konzentration des verwendeten Initiators, in Ma.-% (Spalten 2 und 3)
- FM (MSA, AS) mit Konzentrationsangabe, in Ma.-% (Spalte 4)
- CM (S, MMA und BA) mit Konzentrationsangabe, in Ma.-% (Spalte 5)
- Reaktionszeiten (t_{R1}, t_{R2}), in min (Spalte 6)
- Reaktionstemperaturen (T_{R1}, T_{R2}), in °C (Spalte 7)
- Schmelzflussrate MFR (190 °C/2,16 kg), in g/10 min (Spalte 8)
- Carboxylierungsgrad CS_{ex}, in Ma.-% (Spalte 9)

[0046] Zum Vergleich sind in Tabelle 1 zwei Beispiele für carboxylierte Ethylencopolymere, die mittels zwei hintereinander folgenden Festphasen-Pfropfungen hergestellt worden sind (Vgl. 4A-2St. und Vgl. 5A-2St.), aufgeführt. Die Vergleichsbeispiele zeigen eindeutig, dass es nicht gelingt, den Carboxylierungsgrad des eingesetzten LLDPE's durch eine 2. Festphasenpfropfstufe noch wesentlich zu erhöhen.

Bspl.-Nr. Rückgrat	Initiator-Art	Initiat.-Konz. [Ma-%]	FM [Ma-%]	CM [Ma-%]	t_{R1}/t_{R2} [min]	T_{R1}/T_{R2} [°C]	MFR (190/2,16) g/10 min	CS_{ex} Ma-%
1 LLDPE-1	DLPO	0,25	2,4 MSA	1,2 S	30/30	87/96	10	1,05
2 LLDPE-2	DBPO	0,1	1,7 MSA	1,2 S	20/35	90/108	5	0,79
3 LLDPE-2	DLPO	0,1	2,1 MSA	1,5 S	25/35	86/106	11	0,91
4 LLDPE-3	DBPO	0,5	1,4 MSA	1,6 S	20/30	90/106	190/10:4	0,76
Vgl.4A-2St.	DBPO	0,5	1,4 MSA	1,6 S	20/35	88/95		0,71
LLDPE-3	DBPO	0,2	1,2 MSA	1,2 S	50	105	190/10:1	1,15
5 LLDPE-3	DLPO	0,25	2,4 MSA	1,2 S	30/30	96	3	1,01
Vgl.5A-2St.	DLPO	0,25	2,4 MSA	1,2 S	30/30	85/95	9	1,02
LLDPE-1	DLPO	0,2	2,1 MSA		30	96	4	1,30
6 LLDPE-1	DLPO	0,8	2,1 MSA		30/30	90/95	2,5	0,90
7 LLDPE-2	DLPO	0,1	2,1 AS	1 BA	25/35	86/98	2	1,5
8 LLDPE-3	DLPO	0,1	2,1 AS	1 MMA	20/35	85/95	3,5	1,4
9 LLDPE-1	DLPO	1,0	2,1 AS	0,5 S	35/30	82/94	1	1,25
10 EOP*	DLPO	0,7	1,7 MSA	1,8 S	75	71/80	41	0,34

Tabelle 1

2. Stufe (Schmelzepfropfstufe)

Beispiele 11 bis 19

[0047] Den in der ersten Carboxylierungsstufe erhaltenen pulverigen Festphasen-Pfropf-produkten wird der für die Schmelzepfropfung spezifische Anteil an Initiator und Säuremonomer hinzugefügt und die erhaltenen pulverigen Vormischungen zusammen mit dem ausgewähltem EOR* – entsprechend Beispiel-Nr.11 mit EOR*-2 (40 Ma.-% C_8-Monomereinheiten) – kontinuierlich einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 25 (L = 32 D; Temperaturprofil von 160 bis 250 °C) der Firma Werner & Pfleiderer (DSE) in einem entsprechend 20–80 Masseteile Vormischung/80–20 Masseteile unmodifiziertes EOR* eingestellten Masseverhältnis zugeführt und mittels reaktiver Extrusion bei einer Massetemperatur T_M zwischen ca. 200 und ca. 240 °C sowie einem mittleren Durchsatz von 10 kg/h umgesetzt.

[0048] In der 2. Carboxylierungsstufe werden zusätzlich zu den jeweils verwendeten Pfropf-produkten aus der 1. Stufe nachfolgende Ethylencopolymer-Rückgrate:

EOR*-1 (45 Ma.-% C_8), MFR (190 °C/2,16 kg) = 1 g/10 min, Dichte=0,857 g/cm^3
EOR*-2 (40 Ma.% C_8), MFR (190 °C/2,16 kg) = 30 g/10 min, Dichte=0,870 g/cm^3
EOR*-3 (39 Ma.-% C_8), MFR (190 °C/2,16 kg) = 0,5 g/10 min, Dichte=0,868 g/cm^3
EOR*-4 (38 Ma.-% C_8), MFR (190 °C/2,16 kg) = 5 g/10 min, Dichte=0,870 g/cm^3
sowie als Funktionsmonomer MSA (im Beispiel Nr. 16 zusätzlich noch eine geringe Konzentration an Styrol-Comonomer) und als Initiator DHBP oder DYBP eingesetzt.

[0049] In Tabelle 2 sind aufgeführt:
Spalte 1: Beispiel-Nummer und das zuvor in der 1. Stufe als Rückgrat verwendete Ethylencopolymer
Spalte 2: Konzentration des eingesetzten Festphasen-Vorpfropfproduktes gemäß Tabelle 1 (Angabe der entsprechende Bspl.-Nr./Tabelle 1 bzw. für Vergleichsbeispiele 11, 13 und 18: Schmelzepfropfprodukt der 1. Stufe), in Ma.-%, bezogen auf die Masse des Ansatzes der Schmelze-Pfropfstufe
Spalte 3: für die Schmelze-Pfropfstufe verwendeter Initiator, in Ma.-%, bezogen auf die Masse des Ansatzes der Schmelze-Pfropfstufe
Spalte 4: für die Schmelze-Pfropfstufe verwendete Monomere (FM und CM), in Ma.-%, bezogen auf die Masse des Ansatzes der Schmelze-Pfropfstufe
Spalte 5: in DSE zugeführtes unmodifiziertes EOR*, in Ma.-%, bezogen auf den Ansatz der Schmelze-Pfropfstufe (Vormischung + EOR*)
Spalte 6: Massetemperatur im DSE (T_M) bei einem Durchsatz von 10 kg/h, in °C
Spalte 7: Schmelzflussrate MFR (190 °C/5 kg), in g/10 min [g/10']
Spalte 8: gepfropfter MSA-Gehalt (Carboxylierungsgrad) CS_{ex}, in Ma.-%

[0050] Zum Vergleich werden – ohne Vorlage eines in der Festphase vorgepfropften Ethylen(co)polymers doppelt gepfropfte Schmelzepfropfprodukte hergestellt (s, Beispiele Vgl. 11A, Vgl. 13A und Vgl. 18A mit entsprechenden A_1- und A_2-Stufen), die gegenüber den erfindungsgemäßen Pfropfprodukten deutlich geringere Funktionalisierungsgrade und gleichzeitig höhere Vernetzungsgrade (geringere MFR-Werte) aufweisen.

Bspl.-Nr.	Vormischung für Extruderbeschickung			Reaktive Extrusion		Kennwerte	
In 1. Stufe eingesetztes Ethylen-polymer	Vorpfropf-produkt [Ma.-%] Nr.Tab.1	Initiator [Ma.-%]	FM [Ma.-%]	Rückgrat [Ma.-%]	T_M [°C]	MFR (190/5) [g/10']	CS_{ex} [Ma.-%]
11 LLDPE-2	17,13 Nr.2	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-2	207	9	1,70
Vgl. 11 A_1		0,07 DHBP	2,8 MSA	97,13 EOR*-2	207	6	0,74
Vgl. 11 A_2 LLDPE-2	17,13 Vgl.11 A_1	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-2	207	3	1,18
12 LLDPE-2	17,13 Nr.3	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-4	219#	1,3	2,06
13 LLDPE-2	17,13 Nr.3	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-3	225	1,2	2,60
Vgl.13 A_1		0,07 DHBP	2,8 MSA	97,13 EOR*-3		0,5	0,65
Vgl.13 A_2 LLDPE-2	17,13 Vgl.13 A_1	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-3		0,1	1,05
14 LLDPE-1	17,13 Nr.1	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-3	240	4,1	1.98
15 LLDPE-3	17,13 Nr.4	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-1	221	1,0	2,11
16 LLDPE-2	76,7 Nr.3	1,0 DHBP	2,1 MSA+ 0,2 S	20 EOR*-3	212	5,6	1,87
17 LLDPE-3	47,13 Nr.5	0,1 DHBP	2,8 MSA	50 EOR*-3	210	5,5	1,85
18 LLDPE-1	57,1 Nr.6	0,1 DHBP	2,8 MSA	40 EOR*-4	212	1,6	1,88
Vgl.18 A_1		0,1 DHBP	2,1 MSA	97,8LLDPE-1	218	1,2	0,66
Vgl.18 A_2 LLDPE-1	57,03 Vgl.18 A_1	0,07 DHBP	2,9 MSA	40 EOR*-4	213	0,3	1,15
19 POE	17,13 Nr.10	0,07 DHBP	2,8 MSA	80 EOR*-3	206#	12	0,79

#) Durchsatz: 20 kg/h

Tabelle 2

3. Stufe (Compoundierstufe)

Beispiele 20 bis 39

[0051] Die nach der Schmelzepfropfung gemäß Tab. 2 unter Bsp.-Nr. 11-15 hergestellten carboxylierten Ethylencopolymerblends werden für die PA-Schlagzähausrüstung verwendet. Die Compoundierung erfolgt im o. a. DSE mit einem durchschnittlichen Durchsatz von 10 kg/h bei einer mittleren Verweilzeit von ca. 40–50 sec unter kontinuierlicher Zuführung von PA 6 mit folgender Charakteristik

– relative Viskosität (η_{rel}, gemessen an einer einprozentigen Lösung in 96%-iger Schwefelsäure bei 23 °C gemäß DIN 53 727) von 2,6 und MFR (230 °C/5 kg) von 60 g/10 min oder von PA 6.6 mit folgender Charakteristik

– η_{rel} = 2,8 und MFR (275 °C/5 kg) = 33 g/10 min sowie einem der unter Bspl.-Nr. 11–15 in Tabelle 2 genannten Pfropfprodukte, die gegebenenfalls mit weiterem unmodifizierten EOR* „verdünnt" worden sind (Angaben gemäß den Beispielen in Tabelle 3/Spalte 3), entsprechend Gesamtmasseanteilen von 6, 10 und 15 Masse-% (unmodifiziertes plus funktionalisiertes) Ethylencopolymer (blend) im PA-Blend, einschließlich des Zusatzes eines Antioxydans (0,2 Masse-% Irganox B 215 von Ciba-Geigy).

[0052] In den Beispielen Nr. 30, 35, 36 und 39 ist ein dem Schmelzepfropfprodukt entsprechend gleich großer bzw. der 1,5-fache Anteil an unmodifiziertem EOR* zusammen mit dem PA in den DSE eingeführt und compoundiert worden.

[0053] In Tabelle 3 sind aufgeführt:

Spalte 1: Nummer des Beispiels und verwendeter Polyamid-Typ (PA 6 oder PA 6.6)

Spalte 2: Polyamid-Anteil in [Ma.-%] und Angabe des gegebenenfalls hinzugesetzten unmodifizierten EOR*, wenn ein solcher Zusatz – ohne Vorcompoundierung mit dem carboxylierten Ethylencopolymer (Schmelze-Pfropfprodukt) – zusammen mit dem PA in den DSE hinzugefügt worden ist.

Spalte 3: in den DSE zugeführter Anteil an modifiziertem Ethylencopolymer (Mod. Tab. 2) bzw. Mischung aus carboxyliertem und unmodifiziertem EOR* in Form eines Vorcompounds aus beiden Ethylencopolymer-Komponenten, in [Ma.-%]

Spalte 4: Massetemperatur (T_M) in dem DSE, in [°C]

[0054] Gemessene Kennwerte:

Spalte 5: Schmelzflussrate (MFR) für PA 6-Formmassen: 230 °C/5 kg; für PA 6.6-Formmassen: 275 °C/5 kg, in [g/10 min] (nach ISO 1133)

Spalte 6: Biege-E-Modul (E_b), in [MPa] (nach ISO 178)

Spalte 7: Charpy-Kerbschlagzähigkeit bei +23 °C, $a_{k(23°C)}$ in [kJ/m^2] (nach ISO 179/1eA), wobei ungebrochene Prüfkörper mit „k. B." (kein Bruch) gekennzeichnet werden.

Spalte 8: Charpy-Kerbschlagzähigkeit bei –20 °C, $a_{k(-20°C)}$ in [kJ/m^2] (ISO 179/1eA)

Beispiel-Nr. PA-Typ	Anteil PA (+ unmod. EOR*) [Ma.-%]	Anteil Mod. Tab.2 (+ unmod. EOR) [Ma.-%]	DSE-Werte: D=10 kg/h T_M[°C]	Kennwerte			
				MFR [g/10 ']	E_b [MPa]	$a_{k(23°C)}$ [kJ/m^2]	$a_{k(-20°C)}$ [kJ/m^2]
20 PA 6	100	-	240	60	2520	4	3
21 PA 6	85	15 Mod.13	244	5,6	1620	k. B.	27
Vgl.21A PA 6		15 Mod. Vgl.13A_2	245	21	1540	65	13
22 PA 6	90	10 Mod.13	243	14	1940	71	24
23 PA 6	94	6 Mod.13	242	26	2150	23	16
24 PA 6	85	3,75 Mod.13 11,25 EOR*-3	243	30	1710	58	22
25 PA 6	85	6 Mod.13 9 EOR*-3	241	19	1810	k. B.	29
Vgl.25A PA 6		6 Mod. Vgl.13A_2 9 EOR*-3	242	36	1650	56	13
26 PA 6	80	5 Mod.13 15 EOR*-3	240	26	1510	82	27
27 PA 6	90	4 Mod.13 6 EOR*-3	241	26	2030	42	24
28 PA 6	94	3 Mod.13 3 EOR*-3	238	33	2230	20	15
29 PA 6	94	2,4 Mod.13 3,6 EOR*-4	239	36	2180	22	16
30 PA 6	94 (3 EOR*-2)	3 Mod. 11	240	41	2170	19	13
31 PA 6	85	6 Mod.12 9 EOR*-4	244	3,2	1890	43	28
32 PA 6	90	4 Mod.12 6 EOR*-4	242	8,4	2060	41	18

Tabelle 3

33 PA 6	94	2,4 Mod.12 3,6 EOR*-4	238	24	2220	20	13
34 PA 6.6	100	-	275	33	2750	3,5	2
35 PA 6.6	90 (6 EOR*-2)	4 Mod.14	272	21	2150	25	16
36 PA 6.6	85 (9 EOR*-4)	6 Mod.14	275	12	1880	65	21
37 PA 6.6	94	2,4 Mod.13 3,6 EOR*-3	275	29	2280	19	14
38 PA 6.6	90	4 Mod.13 6 EOR*-3	275	26	2160	33	19
Vgl.38A PA 6.6	90	4 Mod. Vgl.13 A_2 6 EOR*-3	275	29	2040	25	10 A_2
39 PA 6.6	90 (6 EOR*-3)	4 Mod.15	275	17	2240	27	16

[0055] Der Kennwertvergleich zwischen den mittels zweistufigen Festphasen-/Schmelzepfropfprodukten ausgerüsteten Polyamiden und den mit Beispl.-Nr. Vgl. 13 A_2 (übliche Schmelzepfropfung mit zweimaliger MSA-Dosierung) auf gleiche Weise modifiziertem PA 6 (Beispiel 21/Vgl. 21A, Beispiel 23/Vgl. 23A) bzw. PA 6.6 (Beispiel 38/Vgl. 38A) zeigt, dass die erfindungsgemäß carboxylierten Ethylencopolymere für die Polyamid-Schlagzähmodifizierung wesentlich wirksamer als die mittels reiner Schmelze-pfropfung hergestellten carboxylierten Ethylencopolymere sind.

[0056] Das ist auf die durch den kombinierten Festphasen-/Schmelzecarboxylierungsprozess überraschend aufgetretene vorteilhafte Eigenschaftskombination zwischen hohem Carboxylierungsgrad und den für die

PA-Modifizierung „passenden" rheologischen, anhand des MFR-Wertes sich widerspiegelnden Kennwerten zurückzuführen.

Patentansprüche

1. Schlagzähe Polyamid-Formmassen der Zusammensetzung 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids und 1 bis 60 Masse-% einer Ethylencopolymer(blend)-Komponente erhalten dadurch, dass in einer 1. Stufe
auf 100 Masseteile fest-fluides partikuläres Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefinein-heiten (LLDPE) und/oder > 75 bis 90 Masse-% Ethylen-/10 bis < 25 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOP)
0,1 bis 5 Masseteile eines Säuremonomers bzw. Säuremonomergemischs aus der Gruppe der α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride hinzugefügt
und in Gegenwart von 0,001 bis 5 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) von 70 bis 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte Ethylencopolymermenge bezogenen Säuremonomeranteil (Carboxylierungsgrad) von 0,05 bis 1,5 Masse-% bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 130 °C gepfropft worden sind und
anschließend in einer 2. Stufe
100 Masseteile des in der 1. Festphasenpfropfstufe carboxylierten Ethylenco polymers
nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopo lymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR) sowie
0,5 bis 60 Masseteilen eines Säuremonomers und
0,01 bis 12 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 180 und 280 °C bis zu einem Carboxylierungsgrad von 0,2 bis 5 Masse-% umgesetzt worden sind und
in einer nachfolgenden 3. Stufe
1 bis 60 Masseteile des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten Ethylencopolymer der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Ole-fineinheiten (EOR), wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR bis maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR bestehende Gesamtmenge, betragen kann – in einem Extruder mit 40 bis 99 Masseteilen Polyamid bei einer Massetemperatur zwischen 180 und 320 °C compoundiert worden sind.

2. Schlagzähe Polyamid-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung in der ersten Stufe den 0,1 bis 5 Masseteilen eines Säuremonomers bzw. Säuremonomergemisches zusätzlich 0,05 bis 5 Masseteile mindestens eines Comonomers aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder der (Meth-)Acrylsäureester der primären C_1- bis C_{12}-Alkohole zugesetzt werden und in der zweiten Stufe das Gemisch aus dem in der ersten Stufe carboxylierten Ethylencopolymer und EOR zusätzlich 0,05 bis 30 Masseteile eines aus der Gruppe der Vinylaromaten ausgewählten Comonomers enthält.

3. Schlagzähe Polyamid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das schlagzäh auszurüstende Polyamid unter den linearen und partiell aromatischen teilkristallinen sowie amorphen thermoplastisch verarbeitbaren Polyamiden mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5, gemessen an einer einprozentigen Lösung in Kresol oder in 96-prozentiger Schwefelsäure bei 23 °C, ausgewählt worden ist.

4. Schlagzähe Polyamid-Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das schlagzäh auszurüstende Polyamid unter PA 6, PA 6.6, einschließlich den aus ε-Caprolactam- und Hexamethylendiamin-/Adipinsäureeinheiten bestehenden Co-PA 6.6/6, sowie PA 4.6, PA 11 und PA 12 ausgewählt worden ist.

5. Verfahren zur Herstellung schlagzäher Polyamid-Formmassen der Zusammensetzung 40 bis 99 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids und 1 bis 60 Masse-% einer Ethylencopolymer(blend)-Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass
in einer 1. Stufe (Festphasenpfropfstufe)
auf 100 Masseteile fest-fluides partikuläres Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefineinhei-ten (LLDPE) und/oder > 75 bis 90 Masse-% Ethylen-/10 bis < 25 Masse-% C_9- bis C_8-Olefineinheiten (EOP)
0,1 bis 5 Masseteile eines Säuremonomers bzw. Säuremonomergemischs aus der Gruppe der α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 5 Mas-

seteilen mindestens eines Comonomers aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder der (Meth-)Acrylsäureester der primären C_1- bis C_{12}-Alkohole – hinzugefügt und in Gegenwart von 0,001 bis 5 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer
1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) von 80 bis 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte Ethylencopolymermenge bezogenen Säuremonomeranteil (Carboxylierungsgrad) von 0,05 bis 1,5 Masse-% bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 130 °C gepfropft werden und
anschließend in einer 2. Stufe (Schmelzepfropfstufe) 100 Masseteile des in der 1. Festphasenpfropfstufe carboxylierten Ethylenco polymers nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopolymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR) sowie 0,5 bis 60 Masseteilen eines Säuremonomers – allein oder als Mischung mit 0,05 bis 30 Masseteilen eines aus der Gruppe der Vinylaromaten und/oder (Meth-)Acrylsäureester der primären C_1- bis C_{12}-Alkohole ausgewählten Comonomers – und 0,01 bis 12 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 180 und 280 °C bis zu einem Carboxylierungsgrad von 0,2 bis 5 Masse-% umgesetzt werden und
in einer nachfolgenden 3. Stufe (Compoundierstufe) 1 bis 60 Masseteile des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten Ethylencopolymer der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% C_4- bis C_8-Olefineinheiten (EOR), wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR bis maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR bestehende Gesamtmenge, betragen kann – in einem Extruder mit 40 bis 99 Masseteilen Polyamid bei einer Massetemperatur zwischen 180 und 320 °C compoundiert werden.

6. Verfahren zur Herstellung schlagzäher Polyamid-Formmassen nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass in einer 1. Stufe
auf 100 Masseteile pulveriges und/oder körniges und/oder granulares und/oder in anderer partikulärer Form vorliegendes Ethylencopolymer der Zusammensetzung > 90 bis 98 Masse-% Ethylen-/2 bis < 10 Masse-% C_3- bis C_8-Olefineinheiten (LLDPE) 0,2 bis 4 Masseteile MSA – allein oder als Mischung mit einem auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Comonomeranteil von maximal 50 Masse-% Styrol – hinzugefügt und in Gegenwart von 0,005 bis 2 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 80 und 140 °C bis zu einem auf die vorgelegte LLDPE-Menge bezogenen MSA-Anteil (Carboxylierungsgrad) von 0,1 bis 1,2 Masse-% bei Reaktionstemperaturen zwischen 60 und 120 °C gepfropft werden und
in einer 2. Stufe
100 Masseteile des in der 1. Festphasenpfropfstufe carboxylierten LLDPE nach Zumischung von 20 bis 500 Masseteilen eines unmodifizierten Ethylencopolymers der Zusammensetzung 50 bis 75 Masse-% Ethylen-/25 bis 50 Masse-% 1-Octeneinheiten (EOR*) sowie von 0,6 bis 30 Masseteilen MSA und 0,01 bis 10 Masseteilen eines radikalbildenden Initiators aus der Gruppe der organischen Peroxide mit einer 1-Stunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 100 und 200 °C in der Schmelze bei Massetemperaturen zwischen 200 und 260 °C bis zu einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,3 und 4 Masse-% umgesetzt werden und
in einer nachfolgenden 3. Stufe
3 bis 30 Masseteile des in der 2. Stufe erhaltenen Pfropfproduktes – allein oder in Form einer Mischung mit einem unmodifizierten EOR*, wobei der Anteil an unmodifiziertem EOR* bis maximal 80 Masse-%, bezogen auf die aus dem Pfropfprodukt der 2. Stufe und unmodifiziertem EOR* bestehende Gesamtmenge betragen kann – zusammen mit 70 bis 97 Masseteilen eines unter PA 6, PA 6.6, Co-PA 6.6/6, PA 12 und PA 11, einschließlich ihrer Mischungen untereinander, ausgewählten Polyamids in einem Extruder bei einer Massetemperatur zwischen 200 und 290 °C compoundiert werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen