



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 15 592 B4** 2008.11.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 15 592.1**
(22) Anmeldetag: **07.04.1998**
(43) Offenlegungstag: **15.10.1998**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 71/12** (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
043416 09.04.1997 US

(73) Patentinhaber:
KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL

(74) Vertreter:
Stolmár Scheele & Partner, 80331 München

(72) Erfinder:
Modic, Michael John, Houston, Tex., US

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

DE	41 26 829 A1
DE	37 31 457 A1
US	50 59 645 A
US	48 92 904 A
US	40 79 099 A
EP	00 95 098 A2

(54) Bezeichnung: **Polymere Zusammensetzung aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung der polymeren Zusammensetzung zur Herstellung eines Gegenstandes**

(57) Hauptanspruch: Polymere Zusammensetzung umfassend:

– 80–90 Gewichtsteile einer Mischung aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol, worin die Mischung ein Polyphenylenether/Polystyrol-Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75 aufweist, und

– 20–10 Gewichtsteile eines Modifizierungsmittels umfassend ein hydriertes elastomeres Blockcopolymer, das wenigstens zwei harzartige Endblöcke aus einer polymeren monovinylaromatischen Verbindung und einen elastomeren Mittelblock aus einem polymerisierten konjugierten Dien aufweist, und worin das Blockcopolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 50.000 bis 500.000 aufweist, und ein elastisches mittels eines Metallocen hergestelltes Ethylen-Copolymer, das eine Dichte von weniger als 0,88 g/cm³ aufweist und einen Schmelzflussindex von 1–10 g/10 min gemessen bei 190°C/5 kg hat, und worin das Gewichtsverhältnis des elastomeren Blockcopolymers zum Ethylencopolymer 75:25 bis 40:60 beträgt.

Beschreibung

[0001] Gemische aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol (nachstehend abgekürzt als "PPE/PS") sind für Anwendungszwecke sehr geeignet, bei denen Festigkeit erforderlich ist. Nicht modifizierte PPE/PS-Mischungen haben jedoch eine geringe Schlagbiegefestigkeit. Der vielversprechendste Modifikator für die Schlagbiegefestigkeit in Bezug auf PPE/PS-Gemische ist bisher ein Styrolblockcopolymer mit hohem Molekulargewicht gewesen. Dieses hohe Molekulargewicht des copolymeren Modifizierungsmittels ergibt jedoch PPE/PS-Gemische mit verringerter Fließfähigkeit der Schmelze und dadurch eine verschlechterte Verarbeitbarkeit. Daher wäre es sehr erwünscht, ein Modifizierungsmittel zur Hand zu haben, welches zwar die Schlagbiegefestigkeit von PPE/PS-Gemischen verbessert, aber gleichzeitig eine gute Fließfähigkeit im schmelzflüssigen Zustand sicherstellt.

[0002] Die EP 0 095 098 A2 offenbart eine thermoplastische Formmasse auf der Grundlage von schlagfest modifizierten Styrolpolymerisaten und Polyphenylenethern, die außerdem eine die Schlagfestigkeit verbessernde Kombination aus einem elastomeren Blockmischpolymerisat aus Styrol und Butadien, das sternförmig aufgebaut und hydriert sein kann sowie ein Ethylencopolymerisat aus Ethylen mit einem Olefin mit mindestens 4-C-Atomen enthalten. Das Ethylencopolymerisat ist nicht mittels eines Metallocens hergestellt worden.

[0003] Die DE 41 26 829 A1 offenbart eine Formmasse, enthaltend ein oder mehrere Styrolpolymerisate A, ein oder mehrere Polyolefine B, mindestens ein weiteres thermoplastisches Polymerisat C, mindestens ein als Verträglichkeitsvermittler dienendes Polymerisat D und wenn erforderlich, weitere Zusatzstoffe E in üblichen Mengen, die als Polymerisat D mindestens einen zwischen A und B wirkenden Verträglichkeitsvermittler D1 und mindestens einen zwischen A und C oder B und C wirkenden Verträglichkeitsvermittler D2 bzw. D3 in der thermoplastischen Formmasse enthält. In dieser Druckschrift sind jedoch nur ganz allgemein Homo- und Copolymerisate von α -Olefinen und deren Mischungen und weiterhin Polypropylen bzw. Polyethylen bzw. Copolymerisate von Ethylen mit Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, mit Acrylester oder mit Propylen, offenbart. Hinweise auf ein Ethylencopolymerisat, welches mittels eines Metallocens hergestellt worden ist, finden sich in dieser Druckschrift nicht.

[0004] Die DE 37 31 457 A1 beschreibt ein Vierkomponentensystem, enthaltend ein Ethylencopolymer, wobei das Ethylencopolymer auf Ethylen und einem (Meth)Acrylat basiert.

[0005] Das US 5,059,645 offenbart ein thermoplastisches Formmaterial umfassend Polyphenylen, Polystyrol und ein teilweise hydriertes Blockcopolymer. Der Polystyrolbestandteil kann ein gehärtetes Polystyrol sein. Ein elastisches mittels Metallocen hergestelltes Ethylencopolymer oder generell ein Ethylencopolymerisat ist in dieser Druckschrift nicht offenbart.

[0006] Das US 4,892,904 offenbart eine thermoplastische Zusammensetzung, umfassend einen Polyphenylenether, ein Polystyrol, ein Polyolefin und ein hydriertes Triblockcopolymer. Das Polyolefin kann auch ein Ethylencopolymer sein. Ein elastisches Metallocen-basiertes Copolymer mit einer Dichte von weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzflussindex von 1–10 g/10 min ist in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

[0007] Das US 4,079,099 offenbart eine Zusammensetzung umfassend ein Blockcopolymer und ein thermoplastisches Harz, beispielsweise ein Homo- oder Copolymer von 4-Methyl-1-Penten. Jedoch findet sich in dieser Druckschrift keine Offenbarung eines Ethylencopolymers mit den vorstehend spezifizierten Eigenschaften.

[0008] Es wurde nun gefunden, dass es durch Vermischen eines hydrogenierten Blockcopolymers, welches mindestens zwei polymere Blöcke mit vorwiegend aus einem monoalkenylaromatischen Kohlenwasserstoff bestehenden Monomereinheiten und mindestens einem Block, welcher eine vorwiegend hydrierte konjugierte Dieneinheit enthält, und einem Polyolefin mit einer Dichte von weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ mit einem PPE/PS-Gemisch möglich ist, zähfeste Endgemische mit verbessertem Fließverhalten herzustellen. Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein modifiziertes PPE/PS-Gemisch mit ausgezeichneter Zähfestigkeit und verbesserter Verarbeitbarkeit zur Verfügung zu stellen.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine polymere Zusammensetzung umfassend:

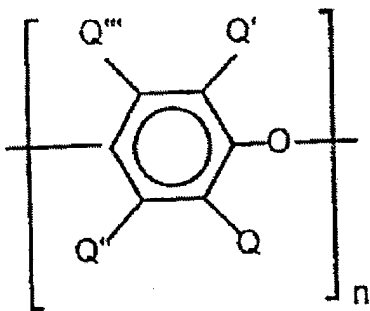
- 80–90 Gewichtsteile einer Mischung aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol, worin die Mischung ein Polyphenylenether/Polystyrol-Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75 aufweist, und
- 20–10 Gewichtsteile eines Modifizierungsmittels umfassend ein hydriertes elastomeres Blockcopolymer, das wenigstens zwei harzartige Endblöcke aus einer polymeren monovinylaromatischen Verbindung und einen elastomeren Mittelblock aus einem polymerisierten konjugierten Dien aufweist, und worin das Block-

copolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 50.000 bis 500.000 aufweist, und ein elastisches mittels eines Metallocen hergestelltes Ethylen-Copolymer, das eine Dichte von weniger als 0,88 g/cm³ aufweist und einen Schmelzflussindex von 1–10 g/10 min gemessen bei 190°C/5kg hat, und worin das Gewichtsverhältnis des elastomeren Blockcopolymers zum Ethylencopolymer 75:25 bis 40:60 beträgt.

[0010] Für die Zwecke dieser Beschreibung bedeutet der Ausdruck "vorwiegend bestehend aus" in Bezug auf die harzartigen Endblöcke, dass diese harzartigen Endblöcke bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% eines anderen polymerisierten Monomeren enthalten, wobei es sich typischerweise um ein polymerisiertes konjugiertes Dien handeln kann. In Bezug auf den elastomeren Mittelblock bedeutet der Ausdruck "vorzugsweise umfassend", dass dieser elastomere Mittelblock bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% eines anderen polymerisierten Monomeren enthält, wobei es sich typischerweise um eine polymerisierte monovinylaromatische Verbindung handelt.

[0011] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ein Modifizierungsmittel in Form einer Kombination eines Dreiblock-Styrolblockcopolymers mit einem hohen Molekulargewicht und eines Polyolefins mit einer Dichte von weniger als 0,88 g/cm³ dazu dienen kann, um zähfeste PE/PS-Mischungen mit verbessertem Fließverhalten herzustellen, verglichen mit solchen Mischungen, die nur durch Zusatz des Styrolblockcopolymers modifiziert worden sind.

[0012] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren Polyphenylenether (PPE) in Form von Harzen sind im Handel erhältlich und werden durch beispielsweise in der Technik wohlbekannte Verfahrensweisen hergestellt, beispielsweise durch Oxidierung eines Phenols mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Anwesenheit eines Katalysatorsystems, welches ein Kupfer(I)-Salz und ein tertiäres Amin enthält. Beispiele für geeignete PPE-Harze sind Homopolymere und Copolymere mit sich wiederholenden Einheiten der nachstehenden Formel



in welcher Q, Q', Q'' und Q''' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffresten, halogenierten Kohlenwasserstoffresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen zwischen dem Halogenatom und dem Phenolkern, Hydrocarboxy-Resten und halogenierten Hydrocarboxy-Resten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen zwischen dem Halogenatom und dem Phenolkern besteht. Außerdem können Q', Q'' und Q''' auch Halogenatome darstellen unter der Voraussetzung, dass wenn Q', Q'' und Q''' ein Halogenatom darstellen, dann Q und Q' vorzugsweise keine tertiären Kohlenstoffatome aufweisen. Die Gesamtzahl an Monomerresten wird durch die Zahl n dargestellt, wobei n eine ganze Zahl von mindestens 50 ist.

[0013] Ein besonders bevorzugtes PPE-Harz ist der Poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenylen)ether.

[0014] Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Polystyrolharz kann von Styrol selbst oder von irgendeinem Analogen oder Homologen von Styrol, welches sich für die Styrolpolymerisation eignet, hergestellt worden sein. Beispiele hierfür umfassen alpha-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Bromstyrol, Dibromstyrol, p-tert.-Butylstyrol und p-Ethylstyrol.

[0015] Das Polystyrol, welches in den erfindungsgemäßen Polyphenylenether-Polystyrolmischungen verwendet wird, ist typischerweise ein Polystyrolharz oder ein mit einem Gummi modifiziertes Polystyrolharz (insbesondere nachstehend als Polystyrol mit hoher Schlagbiegefestigkeit bezeichnet).

[0016] Für die Modifizierung kann irgendeine Gummiart verwendet werden, von der bekannt ist, dass sie sich für Zusammensetzungen von gummimodifiziertem Polystyrol mit hoher Schlagbiegefestigkeit (nachstehend abgekürzt als HIPS) eignet, einschließlich Polybutadien, Polyisopren, Ethylen-Propylencopolymere (EPR),

Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Kautschuke und Styrolbutadiencopolymere (SBR).

[0017] Bevorzugte Polystyrole mit hoher Schlagbiegefestigkeit (HIPS) weisen einen Gummigehalt von 5 bis 20 Gew.-% auf. Vorzugsweise liegt das gummiartige Modifizierungsmittel in Form kleiner Teilchen vor, wobei die durchschnittliche Teilchengröße einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 4,0 Micron entspricht.

[0018] Die relativen Verhältnisse von PPE und Polystyrol in den Zusammensetzungen können in weiten Bereichen variieren. Typischerweise kann das Gewichtsverhältnis von PPE zu Polystyrol im Bereich von 75:25 bis 25:75 liegen. Bevorzugt ist eine Mischung im Gewichtsverhältnis 1:1.

[0019] Das im Rahmen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Modifizierungsmittel ist ein aus drei Blöcken bestehendes hydriertes elastomeres Blockcopolymer mit mindestens zwei harzartigen Endblöcken aus einer polymerisierten polyvinylaromatischen Verbindung und einem elastomeren Mittelblock aus einem polymerisierten konjugierten Dien. Derartige elastomere Blockcopolymere sind gemäß dem Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise beschrieben in der US-Patentschrift Nr. 5,194,530 (veröffentlicht 16. März 1993). Die betreffenden Copolymere können linear aufgebaut sein mit einer Struktur gemäß A-B-A, oder es kann sich um radial aufgebaute Copolymere handeln. Es ist auch möglich, eine Mischung aus Blockcopolymeren einzusetzen, beispielsweise eine Kombination aus einem Copolymer mit hohem Molekulargewicht (vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel im Bereich von 180.000 bis 250.000) und einem Copolymer mit mittlerem Molekulargewicht (vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel im Bereich von 100.000 und 180.000).

[0020] Beispiele für geeignete monovinylaromatische Verbindungen sind solche mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Styrol und Styrolhomologe, z. B. alpha-Methylstyrol und p-Methylstyrol. Styrol ist jedoch die bevorzugte Verbindung. Beispiele für geeignete konjugierte Diene sind solche mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen. Spezielle Vertreter dieser Art sind 1,3-Butadien (Butadien), 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 1-3, Pentadien (Piperylen), 1,3-Octadien und 2-Methyl-1,3-Pentadien. Als konjugierte Diene bevorzugt sind Butadien und Isopren, ganz besonders aber Butadien.

[0021] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des betreffenden Copolymers beträgt im Allgemeinen mindestens 50.000. Für linear aufgebaute Polymere mit der Struktur A-B-A liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Allgemeinen im Bereich von 50.000 bis 500.000. Tatsächlich bestimmt sich die obere Grenze durch das Viskositätsverhalten, und sie kann so hoch liegen, wie es gerade noch möglich ist, um die Verarbeitbarkeit sicherzustellen. Das bevorzugte Gewichtsmittel des Molekulargewichtes für linear aufgebaute Copolymere der Struktur A-B-A liegt im Bereich von 60.000 bis 250.000. Bei radial aufgebauten Polymeren kann das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes sehr viel höher liegen, da diese Polymere für ein vorgegebenes Gesamtmolekulargewicht eine niedrigere Viskosität aufweisen. Daher liegt das Molekulargewicht für radial aufgebaute Polymere im allgemeinen im Bereich von 100.000 bis 500.000.

[0022] Die Molekulargewichte von linearen Polymeren oder von noch nicht gekoppelten linearen Segmenten von Polymeren, wie die Einblock-, Zweiblock-, Dreiblockarme von sternförmig aufgebauten Polymeren vor dem Kuppeln, werden geeigneterweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei das verwendete GPC-System vorher in geeigneter Weise kalibriert worden ist. Bei anionisch polymerisierten linear aufgebauten Polymeren ist das Polymer im Wesentlichen monodispers (Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes, dieses Verhältnis hat etwa den Wert 1). In dieser Situation ist es sehr bequem und auch geeignet, das Spitzenmolekulargewicht der beobachteten engen Molekulargewichtsverteilung anzugeben. Üblicherweise liegt dieser Spitzenwert zwischen dem Zahlenmittel und dem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes. Dieser Spitzenwert des Molekulargewichtes ist das Molekulargewicht der Hauptkomponenten, die sich in dem Chromatogramm widerspiegeln. Für polydisperse Polymere sollte das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aus dem Chromatogramm berechnet und verwendet werden. Als Füllmaterial für die Säulen der GPC-Vorrichtung sind Styrol-Divinylbenzolgele oder Silicagele ausgezeichnete Materialien und sie werden auch im Allgemeinen praktisch verwendet. Tetrahydrofuran ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Polymere des hier beschriebenen Typs. Es kann auch eine Detektorvorrichtung für den Refraktionsindex verwendet werden.

[0023] Die Bestimmung des tatsächlichen Molekulargewichtes eines durch Kupplung erhaltenen radialen oder sternförmigen Polymers ist mittels eines GPC-Systems nicht in gleicher Weise direkt oder so einfach möglich. Dies beruht auf der Tatsache, dass sich radial aufgebaute oder sternförmige Moleküle nicht in der gleichen Weise durch die mit Füllmaterial bepackten GPC-Säulen auftrennen und eluieren lassen, wie die linearen Polymeren, die für die Kalibrierung verwendet werden, und daher ist der Zeitpunkt des Eintreffens an einer UV-Detektorstelle oder in einem Detektor für den Refraktionsindex nicht in gleicher Weise ein guter Indikator

für das Molekulargewicht. Eine gute Methode, welche bei einem radial aufgebauten oder sternförmigen Polymer angewendet werden kann, besteht darin, das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes mittels Lichtstreuungsmethoden zu bestimmen. Die Probe wird dafür in einem geeigneten Lösungsmittel in einer Konzentration von 1,0 g Probe je 100 ml des Lösungsmittels aufgelöst und dann unter Verwendung einer Spritze und von porösen Membranfiltern mit einer Porengröße von weniger als 0,5 Mikron direkt in die Lichtstreuungszelle eingefiltriert. Die Bestimmungen der Lichtstreuung werden als Funktion des Streuwinkels und der Polymerkonzentration mittels Standardmaßnahmen durchgeführt. Der Differentialrefraktionsindex (DRI) der Probe wird bei der gleichen Wellenlänge und in dem gleichen Lösungsmittel bestimmt, welches für die Lichtstreuung verwendet wurde. Die folgenden Literaturstellen erläutern das vorstehend Gesagte noch besser in Einzelheiten:

1. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, W. W. Yau, J. J., Kirkland, D. D. Bly, John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1979.
2. Light Scattering from Polymer Solution, M. B. Huglin, ed., Academic Press, New York, N. Y., 1972.
3. W. Kaye and A. J. Havlik, Applied Optics, 12, 541 (1973).
4. M. L. McConnell, American Laboratory, 63, May, 1978.

[0024] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten elastomeren Copolymere werden zu einem solchen Ausmaß hydriert, dass der Grad der Ungesättigtheit des elastomeren Blocks in großem Ausmaß verringert wird, ohne jedoch den Grad der Ungesättigtheit der harzartigen Blockkomponente in wesentlichem Ausmaß zu verändern. Im Allgemeinen werden mindestens 90% der ungesättigten Bindungen in dem Dien-Mittelblock hydriert, und dabei werden nicht mehr als 25%, vorzugsweise weniger als 10%, der aromatisch ungesättigten Bindungen mit hydriert. Derartige Hydrierungstechniken sind im Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise in dem US-Patent (Reissue) Nr. 27145 vom 22. Juni 1971 beschrieben. Da die im Rahmen der Erfindung eingesetzten Blockcopolymere hydriert werden, um die aliphatischen ungesättigten Bindungen zu entfernen, kann man sie auch als Polymere des Typs S-EB-S betrachten, wobei der Buchstabe S sich auf den monovinylaromatischen Anteil, im allgemeinen Styrol, der Endblöcke bezieht und die Buchstaben EB Ethylen/Butylen bedeuten, wobei eine solche Struktur aus der Hydrierung der polymerisierten 1,3-Butadienkomponente gebildet wird.

[0025] Als weitere Komponente der polymeren Zusammensetzungen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polyolefin mit einer Dichte von weniger als 0,88 g/cm³ und einem Schmelzfließindex von 10 g/10 Min. verwendet. Das bevorzugte Polyolefin wird hergestellt durch Katalyse mit einem Bis(cyclopentadienyl)Metallkomplex (Metallocene), beispielsweise ein mittels einem Metallocen katalysiertes Ethylen-alpha-Olefin. Die Verwendung eines mittels eines Metallocens hergestellten Ethylen-alpha-Olefins mit einer Dichte von weniger als 0,88 g/cm³ und einem Schmelzfließindex von 1 bis 10 g/10 Min. ergibt ein weiches Polymerprodukt. Beispiel für ein Polyolefin mit geringerer Dichte ist ENGAGE® 8200 der Firma DuPont-Dow mit einer Dichte von 0,87 g/cm³ und einem Schmelzfließindex von 5,0 g/10 Min.

[0026] Im Allgemeinen werden das hydrierte, aus drei Blöcken bestehende Blockcopolymer und das Polyolefin in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 75:25 bis 40:60 und insbesondere im Verhältnis 50:50 miteinander vermischt. Die gesamte polymere Zusammensetzung enthält vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% der Polyphenylenether-Polystyrolmischung und 20 bis 5 Gew.-% Modifizierungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeren Zusammensetzung. Bevorzugter macht das Modifizierungsmittel etwa 12 Gew.-% des Gesamtgewichtes der polymeren Zusammensetzung aus.

[0027] Um die Komponenten der polymeren Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung miteinander zu mischen, können alle Verfahrensweisen des Standes der Technik angewendet werden, welche für das Vermischen polymerer Komponenten bekannt sind. Geeignete Mischtechniken umfassen das physikalische Vermischen im festen Zustand, das Vermischen im geschmolzenen Zustand, das Vermischen mittels Extrusion, mittels eines Walzwerkes, mittels Schneckenextrusion und Ähnliches. Eine bevorzugte Mischtechnik besteht in der Verwendung eines Doppelschneckenextruders mit einem hohen Grad an Scherkräften, welche das Vermischen intensivieren. Im Allgemeinen wird das Vermischen in der geschmolzenen Phase bei Temperaturen im Bereich von 230 bis 310°C durchgeführt, doch sind zumindest in einigen Fällen auch höhere und niedrigere Temperaturen anwendbar.

[0028] Die polymeren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können für alle Anwendungszwecke eingesetzt werden, von denen bekannt ist, dass zähfeste Polyphenylenether/Polystyrol-Gemische von Nutzen sind. Hierzu gehört die Herstellung von Formlingen, von mechanischen Gütern und von Extrudaten. Die Polymerzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können beispielsweise für Spritzgießverfahren, Blasformverfahren, für Formpressverfahren Verwendung finden. Die polymeren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch extrudiert oder coextrudiert werden. Infolge der ausgezeichneten

Schlagbiegefestigkeit und der ausgezeichneten Verarbeitbarkeit bei den Materialien gemäß der Erfindung können die polymeren Zusammensetzungen auch zur Herstellung von Instrumentenbrettern, Maschinengehäusen und verschiedenen anderen Teilen verwendet werden, für die Zähfestigkeit erforderlich ist, beispielsweise zur Herstellung von Autoteilen.

[0029] Je nach dem speziellen Anwendungszweck oder der Endverwendung der Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können sie auch mit an sich bekannten weiteren Komponenten kombiniert werden, einschließlich synthetischen und natürlichen Verstärkungsmaterialien, wie Ruß, Asbest, Fasern in der Art von Glasfasern, Pigmenten, wie Titandioxid, Eisenblau, Cadmiumpigmenten, Chromgelb, Molybdänorange, Ultramarinblau, Molybdänrot, Zinkchromat, Ultramarin grün und mit den verschiedensten sauren Farbstoffen, basischen Farbstoffen, Anthrachinonen, Red Lake C, Red 23, Benzidinyelb, Benzidinorange und den verschiedensten Rußsorten sowie den verschiedensten Plastifizierungsmitteln, Antiblockierungsmitteln, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenole, Schmiermitteln und Flammhinderungsmitteln. Sofern solche Materialien mitverwendet werden, werden sie in Konzentrationen angewendet, von denen aus dem Stand der Technik bekannt ist, dass sie wirksam sind. Außerdem können derartige weitere Materialien den polymeren Zusammensetzungen mittels an sich bekannter Techniken einverleibt werden.

Ausführungsbeispiele

[0030] Es wurden verschiedene Mischungen aus einem Polyphenylenether, einem Polystyrol und einem Modifizierungsmittel entsprechend den nachstehenden Gewichtsverhältnissen hergestellt: 44 Gew.-% Polyphenylenether, 44 Gew.-% Polystyrol und 12 Gew.-% Modifizierungsmittel. Die Basispolymeren war PPO® 646 der Firma GE Plastics und PS 210 der Firma Huntsman Chemical. Die Eigenschaften der verwendeten Polyolefinmodifizierungsmittel sind nachstehend in Tabelle 1 angegeben.

[0031] Alle Gemischkomponenten wurden vor der Einspeisung in die Materialeinfüllöffnung des Extruders im trockenen Zustand in einem Taumelmischer miteinander vermischt. Jedes Polymergemisch wurde auf einem 25 mm-Berstoff-Extruder mit zwei im gleichen Drehsinn rotierenden Dichtprofilschnecken und zwei Mischabschnitten hergestellt. Die Schmelztemperatur der Gemische betrug etwa 290°C und die Schneckengeschwindigkeit betrug 300 UpM. Jedem Gemisch wurden als Antioxidationsmittel 0,1 Gew.-% des Handelsproduktes Irganox® 1010 der Firma Ciba-Geigy zugesetzt (Tetrakis-[methylen-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxycinnamat)]methan. Die aus dem Extruder erhaltenen Pellets wurden auf einer 25 Tonnen Arburg-Spritzgießmaschine zu Probestücken verformt, um diese bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften Messungen zu unterwerfen.

[0032] Die Probestücke der einzelnen Mischungen wurden in Bezug auf ihre Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei Raumtemperatur und -40°C (ASTM D256), in Bezug auf ihren Biegemodul (ASTM D790) und in Bezug auf ihr Fließverhalten im schmelzflüssigen Zustand bei 250°C/10 kg (ASTM D1238) geprüft. Bestimmte Mischungen wurden auch im Hinblick auf ihre Wärmestandfestigkeit bei einer Belastung von 66 psi ($4,55 \times 10^5$ N/m² gemäß ASTM D648) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1 – Dichte und Schmelzfließindex des Polyolefins

Polyolefin	Dichte (g/cc) (g/ml)	Schmelzfließindex bei 190°C/5kg (g/10 Min)
*PO-1	0,912	1,0
*PO-2a	0,91	1,2
*PO-2b	0,887	2,2
*PO-2c	0,882	35,0
*PO-2d	0,88	0,8
PO-2e	0,873	4,5
PO-2f	0,87	5,0
PO-2g	0,87	1,0
*PO-2h	0,865	20,0

[0033] In der Tabelle bedeuten:

PO-1 = Polyethylen (ATTANE®4601 – Dow Chemical)

PO-2 = mit Metallocenen hergestellte Ethylen-Copolymere (EXACT®3025, 4011, 4023, 4049 oder 5009 (Ex-

xon) oder ENGAGE® 8100, 8200 (DuPont-Dow)

* = Vergleichsbeispiel

Tabelle 2 - Zähfestigkeit und Schmelzfließindex der Mischungen

Mischung Nr.	Modifi- zierungs- mittel (SBC/PO)	Ver- hältnis SBC/PO	bei Umgebungstemp- peratur (ft-lb/in) [3/cnf]	Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei -40°C (ft-lb/in) [3/cnf]	Biegemodul (1000 psi) $68,5 \times 10^5$ (N/m ²)	Schmelzfließ- index bei 250°C/10 kg (g/10-Min.)	HDT bei 66 psi ($4,55 \times 10^5$) n/m ² (°C)
MG-857	SBC-1	100/0	6,6 D [22,7]	2,0 B [6,9]	345	9,04	123
MG-913	SBC-1/PO-1	75/25	6,3 D [21,7]	1,7 B [5,9]	334	9,6	
MG-917	SBC-1/PO-1	50/50	4,4 D [15,2]	1,2 B [4,1]	356	11,3	
MG-918	SBC-1/PO-2a	50/50	3,2 B [11,0]		355	10,7	
MG-919	SBC-1/PO-2b	50/50	4,9 D [16,9]	1,15 B [3,96]	361	11	
MG-920	SBC-1/PO-2c	50/50	1,5 B [5,2]		373	14,7	
MG-921	SBC-1/PO-2d	50/50	3,3 B [11,4]		351	11,2	
MG-869	SBC-1/PO-2e	75/25	6,7 D [23,1]	2,1 B [7,2]	397	9,8	126
MG-870	SBC-1/PO-2e	50/50	5,5 D [18,9]	1,6 B [5,5]	348	12,3	127
MG-912	SBC-1/PO-2f	75/25	6,7 D [23,1]	1,7 B [5,9]	351	9,8	
MG-916	SBC-1/PO-2f	50/50	4,3 D [14,8]		350	12,8	
MG-911	SBC-1/PO-2g	75/25	6,1 D [21,0]		350	9,4	
MG-915	SBC-1/PO-2g	50/50	4,6 D [15,8]		353	11,9	
MG-910	SBC-1/PO-2h	75/25	6,1 D [21,0]	1,8 B [6,2]	358	10,4	
MG-914	SBC-1/PO-2h	50/50	2,1 B [7,2]		348	14,1	
MG-866	SBC-2	100/0	0,65 B [2,2]		338	18,3	
MG-867	SBC-2/PO-2e	75/25	0,80 B [2,8]		380	19,5	
MG-868	SBC-2/PO-2e	50/50	0,80 B [2,8]		391	18,1	

* * *

* *

* = Vergleichsbeispiel

[0034] Aus den vorstehenden Untersuchungsergebnissen ist ersichtlich, dass unter Verwendung eines Modifizierungsmittels aus einem Dreiblockstyrolhaltigen Blockcopolymer und einem Polyolefin mit einer Dichte von

HDT = Temperatur der Wärmestandfestigkeit
 SBC-1 = S-EB-S Dreiblock-Copolymer mit einem Molekulargewicht von etwa 181.000
 SBC-2 = S-EP-Zweiblockcopolymer mit einem Molekulargewicht von etwa 123.000
 D = Versagen, da zu duktil
 B = Versagen, da zu spröde

weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzfließindex von 10 g/10 Min. eine Endzusammensetzung erhalten wird, welche bei Zimmertemperatur eine gute Kerbschlagzähigkeit nach Izod aufweist und die nur ein Versagen zeigt, da sie zu duktil ist. Aus den mitgeteilten Ergebnissen ist weiter ersichtlich, dass etwa 50 Gew.-% des Dreiblock-Copolymers durch ein mittels eines Metallocens hergestelltes Polyolefin ersetzt werden können und dass dadurch die Verarbeitbarkeit verbessert wird im Vergleich mit Gemischen, welche nur das Dreiblock-Copolymer als Modifizierungsmittel enthalten. Besonders gute Schlagfestigkeiten und erhöhte Verarbeitbarkeits-Parameter werden erhalten, wenn ein mittels eines Metallocens hergestelltes Polyolefin mit einer Dichte von weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzfließindex im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 g/10 Min. verwendet wird. Der Einsatz eines Polyolefins mit dem hohen Schmelzfließindex (vgl. Gemische MG-910 und MG-914) erlaubt die Herstellung einer Mischung mit guter Verarbeitbarkeit, aber auf Kosten der Schlagzähigkeit.

[0035] Die vorliegende Erfindung wurde unter Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsformen erläutert, und der Fachmann wird erkennen, dass die Erfindung sich auch auf Modifikationen bezieht, welche in der vorliegenden Beschreibung nicht erläutert oder dargelegt worden sind. Aus diesem Grund sollten zur Auslegung des Schutzzumfangs nur die anschließenden Patentansprüche Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Polymere Zusammensetzung umfassend:

- 80–90 Gewichtsteile einer Mischung aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol, worin die Mischung ein Polyphenylenether/Polystyrol-Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75 aufweist, und
- 20–10 Gewichtsteile eines Modifizierungsmittels umfassend ein hydriertes elastomeres Blockcopolymer, das wenigstens zwei harzartige Endblöcke aus einer polymeren monovinylaromatischen Verbindung und einen elastomeren Mittelblock aus einem polymerisierten konjugierten Dien aufweist, und worin das Blockcopolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 50.000 bis 500.000 aufweist, und ein elastisches mittels eines Metallocen hergestelltes Ethylen-Copolymer, das eine Dichte von weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ aufweist und einen Schmelzflussindex von 1–10 g/10 min gemessen bei $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ hat, und worin das Gewichtsverhältnis des elastomeren Blockcopolymers zum Ethylencopolymer 75:25 bis 40:60 beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polystyrol ein hochschlagfestes Polystyrol ist, bei dem die besagte Polyphenylenether/Polystyrol-Mischung in einer Konzentration von 80–95 Gew.-% und das Modifizierungsmittel in einer Konzentration von 20–5 Gew.-% vorliegt.

3. Verfahren zur Herstellung einer polymeren Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren umfasst:

- das Vermischen von 20–10 Gewichtsteilen eines Modifizierungsmittels umfassend ein hydriertes elastomeres Blockcopolymer, das wenigstens zwei harzartige Endblöcke aus einer polymeren monovinylaromatischen Verbindung und einen elastomeren Mittelblock aus einem polymeren konjugierten Dien aufweist, worin das Blockcopolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 50.000 bis 500.000 aufweist und ein elastisches mittels eines Metallocens hergestelltes Ethylen-Copolymer, das eine Dichte von weniger als $0,88 \text{ g/cm}^3$ aufweist und einen Schmelzflussindex von 4,5–5,0 g/10 min gemessen bei $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ hat, und worin das Gewichtsverhältnis des elastomeren Blockcopolymers zum Ethylencopolymer von 75:25 bis 40:60 beträgt,
- mit 80–90 Gewichtsteilen einer Mischung aus einem Polyphenylenether und einem Polystyrol, worin die Mischung ein Polyphenylenether/Polystyrol-Gewichtsverhältnis im Bereich von 75:25 bis 25:75 aufweist.

4. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung eines Gegenstandes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen