(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 119 T3** 2012.05.16

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 554 337 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 119.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA03/01599**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 76 9120.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/037916**
(86) PCT-Anmeldetag: **21.10.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **06.05.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **30.11.2011**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.05.2012**

(51) Int Cl.: ***C08K 3/34*** (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

2409580	**22.10.2002**	**CA**
2423078	**21.03.2003**	**CA**

(84) Benannte Vertragsanstalten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
Dharia, Amitkumar N., Coppell, Tex., US; Farkas, Nicholas A., Glenburnie, Ontario, CA; Tudor, Colin, Kingston, Ontario, CA

(54) Bezeichnung: **KRATZ- UND BESCHÄDIGUNGSFESTE WEICHE ETHYLENELASTOMERMISCHUNG**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet von weichen Ethylenelastomerzusammensetzungen und insbesondere weiche Ethylenelastomerzusammensetzungen, die verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften aufweisen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Fertigung von Automobilaußenteilen umfasst traditionell harte Ethylenelastomercompounds, die dem Äußeren des Automobils gute Aufprall- und Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften verleihen. Diese Ethylenelastomere umfassen einen Hauptteil an Polypropylen, eine geringere Menge an Kautschukhärter (EPDM oder EPR-Kautschuk) und einen Füllstoff wie Talkum.

[0003] Jüngst wurden Compounds mit zusätzlicher Weichheit entwickelt. Diese als „weiche Ethylenelastomerzusammensetzungen" bezeichneten Compounds weisen ein Polyethylenplastomer als Hauptbestandteil der Zusammensetzung und ein Polypropylen als Nebenbestandteil auf. Die Zugabe einer kleinen Menge an organischem Peroxid, wahlweise mit einem zusätzlichen Mittel, ändert die schmelzrheologischen Eigenschaften des Compounds, wodurch die Wärmebeständigkeit und Verarbeitungseigenschaften des Compounds verbessert werden und das Compound mit einer weichen Eigenschaft versehen wird.

[0004] Ein Beispiel für eine weiche Ethylenelastomerzusammensetzung ist in der US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und in der Internationalen Patentanmeldung Nr. WO 98/32795 an Heck et al., veröffentlicht am 30. Juli 1998, offenbart. US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und WO 98/32795 offenbaren eine rheologiemodifizierte, im Wesentlichen gelfreie Ethylenelastomerzusammensetzung, umfassend ein Ethylen-alpha-Olefin(EAO)polymer oder eine EAO-Polymermischung und mindestens ein hochschmelzendes Polymer, ausgewählt aus Polypropylenhomopolymeren und Propylen/Ethylen(P/E)-Copolymeren. Die Zusammensetzung weist mindestens drei der folgenden vier Eigenschaften auf: einen Strukturviskositätindex (STI) von mindestens 20, eine Schmelzfestigkeit (MS) von mindestens dem 1,5-Fachen dessen der Zusammensetzung ohne Rheologiemodifikation, eine Verfestigungstemperatur (ST) von mindestens um 10°C höher als diejenige der Zusammensetzung ohne Rheologiemodifikation und eine obere Gebrauchstemperatur (UST) von mindestens um 10°C höher als diejenige der Zusammensetzung ohne Rheologiemodifikation.

[0005] Das EAO-Polymer oder die EAO-Polymermischung des Ethylenelastomers liegt in einer Menge von 50–90 Gew.-% dieses Compounds, vorzugsweise 65–85 Gew.-%, vor, während das Polymer mit hohem Schmelzpunkt vorzugsweise in einer Menge von 50–10 Gew.-%, stärker bevorzugt 35–15 Gew.-%, vorliegt.

[0006] US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und WO 98/32795 offenbaren auch ein Verfahren zur Herstellung einer rheologiemodifizierten, im Wesentlichen gelfreien thermoplastischen Elastomerzusammensetzung, welche die Behandlung mit einem organischen Peroxid und die Herstellung von Gegenständen unter Verwendung dieser Zusammensetzungen einschließt.

[0007] Für die Automobilinneneinrichtung und anderen Anwendungen, die Kratz- und Beschädigungsfestigkeit erfordern, waren weiche Ethylenelastomerzusammensetzungen auf Grund ihrer weichen Polymernatur unzureichend.

[0008] Als Folge bleibt immer noch ein Bedarf, eine weiche Ethylenelastomerzusammensetzung, die Compounds mit verbesserten Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften herstellt, bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Gemäß einem Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Füllstoff, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht Wesentlich gesenkt wird.

[0010] Gemäß einem Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Füllstoff und Verträglichkeitsverbesserer, um

der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0011] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Füllstoff und Silicon, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0012] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Füllstoff, Silicon und Verträglichkeitsverbesserer, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0013] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Glimmer und Verträglichkeitsverbesserer, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0014] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Glimmer und Silicon, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0015] Gemäß einem noch weiteren Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend einen weichen Ethylenelastomerbestandteil und eine wirksame Menge an Glimmer, Verträglichkeitsverbesserer und Silicon, um der Zusammensetzung verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu verleihen, während die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich gesenkt wird.

[0016] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung schließen auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung und einen Fertigungsgegenstand, der zumindest einen aus der Zusammensetzung hergestellten Bestandteil aufweist, ein.

[0017] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen viele vorteilhafte Eigenschaften auf. Insbesondere sind sie kratz- und beschädigungsfest, während sie die Weichheit der Zusammensetzung nicht wesentlich senken. Die Zusammensetzung führt auch zur Herstellung von Gegenständen mit wenig Glanz.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete weiche Ethylenelastomerzusammensetzung ist eine rheologiemodifizierte Ethylenelastomerzusammensetzung, umfassend 50 bis 95 Gew.-% elastomere Ethylenpolymere oder EAO-Polymermischung und 5 bis 50 Gew.-% eines hochschmelzenden Polymers auf der Basis des Gesamtgewichts der gesamten Ethylenelastomerzusammensetzung.

[0019] Elastomere Ethylenzusammensetzungen, die für die Verwendung in der Ethylenelastomerzusammensetzung geeignet sind, schließen Mischpolymere und Dien-modifizierte Mischpolymere ein. Veranschaulichende Polymere schließen Ethylen/Propylen(EP)-Ccopolymere, Ethylen/Butylen(EB)-Ccopolymere, Ethylen/Octen(EO)-Copolymere, Ethylen/alpha-Olefin/Dien-modifizierte(EAODM)interpolymere und Ethylen/Propylen/Dien-modifizierte(EPDM)mischpolymere ein. Spezifischere Beispiele schließen Polyethylen mit ultraniedriger linearer Dichte (ULDPE) wie Attane®, hergestellt von The Dow Chemical Company, homogen verzweigte lineare EAO-Copolymere wie Tafmer™, hergestellt von Mitsui PetroChemicals Company Limited, und Exact™, hergestellt von Exxon Chemical Company und homogen verzweigte im Wesentlichen lineare EAO-Polymere wie die Affinity™-Polymere, erhältlich von The Dow Chemical Company, und Engage®-Polymere, erhältlich von DuPont Dow Elastomers L. L. C, ein.

[0020] Bevorzugte EAO-Polymermischungen schließen homogen verzweigte lineare und im Wesentlichen lineare Ethylencopolymere mit einer Dichte, gemessen gemäß ASTM D-792, von 0,85–0,92 g/cm^3, insbesondere 0,85–0,90 g/cm^3 und einem Schmelzindex oder I_2 (gemessen gemäß ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg Gewicht), von 0,01–30, vorzugsweise 0,05–10 g/10 Min. ein. Diese im Wesentlichen linearen Ethylencopolymere oder Mischpolymere (auch als „SLEPs" bekannt) sind besonders bevorzugt.

[0021] Zudem sind die verschiedenen funktionalisierten Ethylencopolymere wie Ethylenvinylacetat (EVA), das 0,5–50 Gew.-% von Vinylacetat abgeleitete Einheiten enthält, ebenso geeignet. Bei Verwendung eines EVA-Polymers sind diejenigen bevorzugt, die einen I_2 von 0,01–500, vorzugsweise 0,05–50 g/10 Min., aufweisen.

[0022] Bevorzugte SLEPs schließen Engage®-Polyolefinelastomere und andere von The Dow Chemicals Company und DuPont Dow Elastomers L. L. C. hergestellte Polymere ein.

[0023] Das in der weichen Elastomerzusammensetzung nützliche hochschmelzende Polymer ist vorzugsweise ein Homopolymer von Propylen, ein Copolymer von Propylen mit einem α-Olefin wie Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen oder 4-Methyl-l-penten. Das Polymer kann auch eine Mischung aus einem Homopolymer und einem Copolymer, einem Kernhomopolymer oder einem Kerncopolymer sein. Es kann des Weiteren eine Kernmischung von einem Homopolymer und einem Copolymer sein. Das α-Olefin ist vorzugsweise Ethylen. Das Copolymer kann ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer oder eine Mischung aus einem statistischem Copolymer und einem Blockcopolymer sein. Das hochschmelzende Polymer ist vorzugsweise ausgewählt aus Polypropylenhomopolymeren und Polyethylencopolymeren mit einer Schmelzflussrate (MFR) von (230°C und 2,16 kg Gewicht) von 0,3–60 g/10 Min., vorzugsweise 0,8–40 g/10 Min. und stärker bevorzugt 1–35 g/10 Min.

[0024] Eine detailliertere Beschreibung des bevorzugten elastomeren Ethylenpolymers oder der EAO-Polymermischung und des hochschmelzenden Polymers ist in der US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und WO 98/32795 bereitgestellt.

[0025] Der weiche Ethylenelastomerbestandteil ist vorzugsweise eine rheologiemodifizierte Zusammensetzung mit niedrigen Gelgehalten, die es der Zusammensetzung ermöglichen, echtes thermoplastisches Verhalten zu bewahren.

[0026] Der weiche Ethylenelastomerbestandteil wird vorzugsweise mit einem geeigneten organischen Peroxid in der in der US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und Wo 98/32795 beschriebenen Weise behandelt. Derartige für die Zwecke dieser Erfindung verwendete geeignete organische Peroxide weisen eine Halbwertszeit von mindestens einer Stunde bei 120°C auf. Veranschaulichende Peroxide schließen ein: Eine Reihe an Vulkanisierungs- und Polymerisationsmitteln die α,α'-Bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzol enthalten und von Geo Specialty Chemicals unter der Marke Vulcup™ erhältlich sind, eine Reihe an Mitteln, die Dicumylperoxid enthalten sind von Geo Specialty Chemicals unter der Marke Di-cup™ erhältlich, Luperox™-Peroxide, hergestellt von Atofina, North Americe, oder organische Trigonox™-Peroxide, hergestellt von Moury Chemical Company.

[0027] Andere geeignete Peroxide schließen Dicymylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Di(t-amylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Di(t-butylperoxy)-2,5-diphenylhexan, Bis(alpha-methylbenzyl)peroxid, Benzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzol, ein.

[0028] Das Peroxid kann auch mit einem geeigneten zusätzlichen Mittel, wie polaren zusätzlichen Mitteln vom Typ I, verwendet werden, die ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen. Ein Beispiel für diesen Typ an zusätzlichem Mittel ist Trimethylopropantrimethacrylat (TMPTMA), vertrieben von Sartomer unter dem Namen SR-350. Ein zusätzliches Mittel mit niedriger Polarität vom Typ II wie 1,2-Polybutadien, vertrieben von Sartomer unter der Marke Ricon®, kann ebenfalls nützlich sein. Die Zugabe von zusätzlichem Mittel kann die Eigenschaften des rheologiemodifizierten Ethylenelastomercompounds verbessern oder die Menge an zum Bewirken desselben Grads an Rheologiemodifikation benötigten Peroxids reduzieren.

[0029] Das bevorzugte in dieser Erfindung verwendete Verhältnis von Peroxid zu zusätzlichem Mittel liegt im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 1:4 Peroxid:zusätzliches Mittel, kann jedoch je nach der bestimmten Anwendung variieren.

[0030] Eine detailliertere Beschreibung der bevorzugten Eigenschaften der rheologiemodifizierten Ethylenelastomerzusammensetzung ist in der US-Patentschrift Nr. 6,506,842 und WO 98/32795 bereitgestellt. Besonders bevorzugt weist die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung einen weichen Ethylenelastomerbestandteil mit einem STI zwischen 20 und 110 (berechnet unter Verwendung eines Kapillarschmelzrheometers von Kayness, in welchem die Scherrate das Verhältnis der Schmelzviskosität bei 1 Sek.$^{-1}$ zu der bei 1006 Sek.$^{-1}$ ist), einen MS von ≥ 1,5, einen ST zwischen 75 und 145°C (berechnet unter Verwendung der Differentialscanningkalorimetrie, um die Kristallisationstemperatur des ersten Peaks beim Abkühlen zu messen) und einen UST zwischen 50 und 160°C (berechnet unter Verwendung der wärmemechanischen Analyse zum Bestimmen der Temperatur, bei welcher die Eindringsonde 600 Mikron in die Probe eindringt, wobei die Temperatur von Raumtemperatur mit 3°C pro Minute hochgefahren wird) auf.

[0031] Der weiche Ethylenelastomerbestandteil wird mit einer wirksamen Menge an Füllstoff kombiniert, um die Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften des weichen Ethylenelastomerbestandteils zu verbessern. Der Füllstoff kann ein plattenförmiger Füllstoff sein, ausgewählt aus Glimmer, Talkum und Ton. In einer anderen Ausführungsform kann der weiche Ethylenelastomerbestandteil mit dem harten, kugelförmigen oder länglichen Füllstoff aktiviertes Aluminiumoxid kombiniert werden.

[0032] Besonders bevorzugt wird der weiche Ethylenelastomerbestandteil mit einer wirksamen Menge des Füllstoffs Glimmer kombiniert. Der Glimmer ist vorzugsweise ein nassgemahlener Glimmer mit einer Maschenzahl von 0,044 mm (325 Maschen). Vorzugsweise wird weißer Glimmer oder alternativ dazu ein Phlogophitglimmer verwendet.

[0033] Der Füllstoff liegt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung, vorzugsweise zwischen 2 bis 15 Gew.-%, stärker bevorzugt von 3 bis 12 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von 4 bis 10 Gew.-% vor.

[0034] Der Füllstoff kann auch mit einem Verträglichkeitsverbesserer kombiniert werden, um verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften zu erhalten.

[0035] Die Zugabe des Füllstoffs und des Verträglichkeitsverbesserers zur Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann durch direkte Zugabe zum weichen Ethylenelastomerbestandteil während der Herstellung des Compounds erfolgen oder vorzugsweise durch Zugabe durch eine vorgefertigte Vormischung. Wird eine Vormischung verwendet, wird sie vorzugsweise von Füllstoff, Verträglichkeitsverbesserer und Basisharz umfasst, in welcher der Verträglichkeitsverbesserer 1 bis 20% der gesamten Vormischungszusammensetzung umfasst, während der Füllstoff 10 bis 90% der gesamten Vormischungszusammensetzung umfasst. Vorzugsweise umfasst die Vormischung 5 bis 15% Verträglichkeitsverbesserer und 30 bis 60% Füllstoff.

[0036] Der Verträglichkeitsverbesserer ist vorzugsweise ein funktionalisiertes Polyolefin, umfassend mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Engage® oder ein gleichwertiges Metallocenpolyethylenplastomer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Ethylenpropylencopolymer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Ethylenpropylendienmonomer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, oder mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen. Der Verträglichkeitsverbesserer wirkt als ein Kopplungsmittel, insoweit er hilft, die Adhäsion des Füllstoffs an dem weichen Ethylenelastomerbestandteil zu erhöhen. Der Verträglichkeitsverbesserer weist einen polaren Teil auf, der sich an den Füllstoff bindet, und ein nicht polarer Teil ist mit dem weichen Ethylenelastomerbestandteil verträglich, um eine wirksame Adhäsion zwischen dem Füllstoff und dem weichen Ethylenelastomerbestandteil zu gewährleisten. In einer bevorzugten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst der Verträglichkeitsverbesserer 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 7 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0037] Das Basisharz in der Vormischung ist vorzugsweise ein Trägerharz wie ein Engage®-Polyolefinplastomer, ein lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, ein Polyethylen mit sehr niedriger Dichte oder ein Ethylenpropylencopolymer. Wo das Basisharz in der Vormischung ein funktionalisiertes Harz wie ein Ethylenvinylacetat oder ein Copolymer von Ethylen und Methylacrylsäure oder Acrylsäure ist, kann sich das funktionalisierte Harz teilweise wie ein Verträglichkeitsverbesserer verhalten. Das Basisharz in der Vormischdung ist typischerweise mit dem elastomeren Ethylenpolymer der Zusammensetzung kompatibel.

[0038] Vorzugsweise sollte die Schmelzviskosität des in der Vormischung verwendeten Verträglichkeitsverbesserers und des Basisharzes ähnlich oder etwas geringer sein als die Schmelzviskosität des weichen Ethylenelastomerbestandteils, um eine gute Dispersion zu gewährleisten.

[0039] Ein Beispiel einer zur Verwendung in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung geeigneten Glimmervormischung würde mit 12% Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Harz als Kopplungsmittel (Verträglichkeitsverbesserer), 30% Glimmer und ein geeignetes Polyethylenträgerharz umfassen.

[0040] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung und die Vormischung können auch zusätzliche Additive umfassen, ohne von der wie beanspruchten Erfindung abzuweichen. Diese Additive schließen EAOs, die nicht rheologiemodifiziert wurden, Verarbeitungsöle, Weichmacher, Spezialadditive und Pigmente ein. Die Spezialadditive schließen Flammschutzmittel, Antioxidationsmittel, Oberflächenspannungsmodifikationsmittel, Antiblockierungsmittel, Schmiermittel, organometallische antimikrobielle Mittel wie Isothiazolone, Organoschwefelmittel und Mercaptane; Antioxidationsmittel wie phenolische, sekundäre Amine, Phosphite und Thioester, antistatische Mittel; antistatische Mittel wie quartäre Ammoniumverbindungen, Amine und ethoxy-

lierte, propoxylierte oder Glycerinverbindungen, Hydrolysestabilisatoren, Schmiermittel wie Fettsäuren, Fettalkohole, Ester, Fettamide, Metallstearate, Paraffinwachse und mikrokristalline Wachse, Silicone und Orthophosphorsäureester, Formtrennmittel wie feinteilchenförmige oder pulverförmige Feststoffe, Seifen, Wachse, Silicone, Polyglycole und komplexe Ester wie Trimethylolpropantristearat oder Pentaerythritoltetrastearat; Pigmente, Farbstoffe und Färbemittel; Weichmacher wie Ester von zweibasigen Säuren (oder deren Anhydride) mit einwertigen Alkoholen wie o-Phthalate, Adipate und Benzoate, Wärmestabilisatoren wie Organozinnmercaptide, ein Octylester von Thioglycolsäure und ein Barium- oder Cadmiumcarboxylat; Ultraviolettlichtstabilisatoren wie gehinderte Amine, ein o-Hydroxyphenylbenzotriazol, ein 2-Hydroxy-4-alkoxybenzophenon, ein Salicylat, ein Cyanoacrylat, ein Nickelchelat und ein Benzylidenmalonat und Oxalanilid; und Zeolithe, Molekularsiebe und andere bekannte Deodoranzien ein. Ein bevorzugtes gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel ist Irganox™ 1076 antioxidant, erhältlich von Ciba-Geighy Corp.

[0041] Zusätzliche Füllstoffe können ebenfalls in Verbindung mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nützlich sein. Derartige Füllstoffe können Ruß, Glas, Metallcarbonate wie Calciumcarbonat, Metallsulfate wie Calciumsulfat, Talkum, Ton oder Graphitfasern einschließen. Diese Füllstoffe können der Zusammensetzung weitere Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften verleihen.

[0042] Die zusätzlichen Füllstoffe liegen, falls verwendet, typischerweise in einer Menge von weniger als etwa 45% auf der Basis des Gesamtgewichts der Zusammensetzug vor. Die Menge beträgt vorteilhafterweise 0, 001 bis 20%, vorzugsweise 0,01 bis 15% und stärker bevorzugt 0,1 bis 10%.

[0043] Besonders bevorzugt wird der Zusammensetzung ein Siliconadditiv zugesetzt, um erhöhte Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften bereitzustellen. Silicon wird in einer Menge von 0,10 bis 2,50%, vorzugsweise 0,20 bis 1,00%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,6% zugesetzt. Die Menge an der Zusammensetzung zugesetztem Siliconadditiv wird geringer sein, als die Menge an Füllstoff in der Zusammensetzung.

[0044] Die Menge des der Zusammensetzung zugesetzten Silicons hängt zum Teil von der Fluidviskosität des zuzusetzenden Silicons ab. Die Fluidviskosität ist eine bei 25°C gemessene Standardviskosität. Vorzugsweise können Silicone mit höherem Molekulargewicht, wie Polydimethylsiloxan, mit einer Fluidviskosität von mindestens 1.000 mm^2/s (CSt), vorzugsweise mindestens 10.000 mm^2/s (CSt) zugesetzt werden. Das Silicon kann als Vormischung zugesetzt oder als reine Flüssigkeit eingespritzt werden. Liegt es in Form einer Vormischung vor, umfasst das Silicon typischerweise 10% und 50% der Vormischung je nach Fluidviskosität des Silicons.

[0045] Das Silicon kann dem Zufuhrtrichter des Extruders zugesetzt werden. Jedoch wird das Silicon, das als Schmiermittel in der Zusammensetzung wirkt, dem geschmolzenen weichen Ethylenelastomerbestandteil vorzugsweise stromabwärts im Extruder zugesetzt.

[0046] Wo Füllstoff als Vormischung zugesetzt wird, können sowohl die Vormischung als auch der weiche Ethylenelastomerbestandteil dem Zufuhrtrichter des Extruders gleichzeitig zugesetzt werden. Der weiche Ethylenelastomerbestandteil kann auch zusammen mit der Vormischung in seinen einzelnen Bestandteilen zugesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform kann die Vormischung nach deren Schmelzen dem geschmolzenen weichen Ethylenelastomerbestandteil zugesetzt werden.

[0047] Wo ein Füllstoff dem weichen Ethylenelastomerbestandteil in seiner reinen Form zugesetzt wird, wird der Füllstoff vorzugsweise nach oder zumindest gleichzeitig mit dem Verträglichkeitsverbesserer, der dem weichen Ethylenelastomerbestandteil schon zugesetzt wurde, zugesetzt, obwohl andere Sequenzen möglich sind.

[0048] Die Zugabe zum Zufuhrtrichter erfordert, dass der Zufuhrtrichter auf einer Temperatur gehalten wird, die kalt genug ist, um die Verbrückung der Bestandteile im Zufuhrtrichter zu verhindern. Die anschließende Verarbeitung der Zusammensetzung erfolgt durch Mischen bei einer Temperatur von 180 bis 220°C, vorzugsweise von 190 bis etwa 210°C.

[0049] Am Ende des Extrusionsverfahrens muss das geschmolzene Polymerextrudat vor dessen Verfestigung auf eine derart niedrige Temperatur abgekühlt werden, dass es in Pellets geschnitten werden kann. Wird das geschmolzene Polymerextrudat unter Wasser geschnitten, sollte die Wassertemperatur bei oder unter etwa 30°C, vorzugsweise bei oder unter 15°C gehalten werden.

[0050] Es ist dem Fachmann klar, dass viele Typen an Mischanlagen verwendet werden können, einschließlich einem kontinuierlichen Farrel-Mixer, einem Einzelschnecken- oder Doppelschneckenextruder und einer Buss-Knetmaschine, um die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung herzustellen.

[0051] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in Fertigungsgegenstände wie Teile, Bahnen oder andere Formen unter Verwendung eines beliebigen zahlreicher herkömmlicher Verfahren zum Verarbeiten von Elastomerzusammensetzungen geformt werden. Die Zusammensetzungen können auch in Folien, Mehrschichtlaminaten oder extrudierte Bahnen, verbunden mit einer oder mehreren organischen oder anorganischen Substanzen, gezogen werden, in Gegenstände wie Knöpfe, Griffe für Anwendungen oder Verbrauchergüter spritzgegossen werden, für profilextrudierte Gegenstände oder für beschichtete Stoffe oder andere Folien- und Bohnenanwendungen verwendet werden. Die Zusammensetzungen können bei der Herstellung von Automobilinnenteilen, Automobilaußenteilen, Verbrauchergütern mit weichfühligen Griffen und Verbrauchereinrichtungen mit weichfühligen Oberflächen nützlich sein. Andere Anwendungen können auch möglich sein und liegen in der Kenntnis des Fachmanns.

[0052] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verbesserten überraschenderweise die Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften in Bezug auf andere weiche Ethylenelastomerzusammensetzungen. Die Zusammensetzungen sind auch bei der Fertigung von Gegenständen mit wenig Glanz nützlich.

[0053] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, beschränken sie jedoch nicht.

BEISPIEL 1

[0054] Alle Zusammensetzungen wurden auf einem Doppelschneckenextruder (38:1 L/D oder 50:1 L/D) bei einer Verarbeitungstemperatur zwischen 190 und 210°C hergestellt. Der Durchsatz betrug etwa 63,04 kg/Std. (150 lbs/Std) bei einer Schneckendrehzahl von 350 UpM. Die Schmelze wurde unter Verwendung einer Unterwasserkörnungsmaschine pelletiert, wobei das Schneidewasser bei einer Kälte von etwa 11–14°C gehalten wurde. Das Glimmervorgemisch wurde dem Zufuhrtrichter zugesetzt. Das Siliconvorgemisch wurde ein Stück weiter abwärts des Extruders als Seitenzufuhr dem geschmolzene Polymer zugesetzt.

[0055] Die Zusammensetzungen wurden unter Verwendung herkömmlicher Verarbeitungsmittel zu geprägten Bahnen geformt. Die geprägten Bahnen wiesen Tiefhaarzellkorn auf und waren schwarz pigmentiert. Die geprägte Seite jeder der Bahnen wurde auf die folgenden, in Tabelle 2 dargelegten, Eigenschaften getestet:

(a) Shore-A-Härte von Bahnenmaterial unter konstanter Belastung (1 Sekunde) wurde gemäß ASTM D-2240-00 getestet;

(b) % Glanz wurde unter einem Winkel von 60 Grad gemäß ASTM D 523 unter Verwendung eines Glanzmessers getestet;

(c) Kratzgrad wurde unter Verwendung des in Ford FLTM BN bei 108-13 beschriebenen 5-Fingerkratztests getestet, in welchem ein Maß von 5 die schwerste Kratzlinie und ein Maß von 1 angibt, dass keine sichtbaren Kratzlinien auf der Bahn festgestellt werden können. Kratzer und Beschädigung wurden unter Verwendung einer Kraft von 1, 2, 3, 6 und 7 Newton getestet.

[0056] Unter den getesteten Bahnen ist die „Kontroll"-Probe die unmodifizierte Zusammensetzung – genannt Advantech 8800 A™, im Handel erhältlich von DuPont. Diese Zusammensetzung umfasst die folgenden Bestandteile:

(a) 74,53 Gew.-% eines Gemischs aus Engage®-Harzen mit niedriger Dichte, umfassend als den ersten Bestandteil Engage® 8100 und als den zweiten Bestandteil Engage® 8842;

(b) 22,97 Gew.-% Polypropylenhomopolymerharz mit einer Schmelzflussrate von 12 g/10 Minuten bei 230°C, unter Verwendung eines Gewichts von 2,1 kg;

(c) 2,5 Gew.-% Vul-Cup® 20P (Geo Specialty Chemicals), umfassend 20% organisches Peroxid/5% Silica/75% Polypropylen

[0057] Probe A umfasste eine Glimmervormischung. Die Zusammensetzung des Vorgemischs lautete: 12% mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Harz als Kopplungsmittel (Verträglichkeitsverbesserer), 30% Glimmer und Engage® 8100. Der Glimmer umfasste 7 Gew.-% der endgültigen Zusammensetzung.

[0058] Die Proben B, C und D umfassten ein Glimmervorgemisch- sowie ein Siliconvorgemischadditiv. Die Zusammensetzung der Proben A, B, C und D sind nachstehend dargelegt.

TABELLE 1

Zusammensetzung von Proben

Probe	Basisbestandteil	Additiv	Gew.-% Additiv in der endgültigen Zusammensetzung
Kontrolle	Advantech 8800™	Keines	-
A	Advantech 8800™	Glimmervorgemisch	7% Glimmer
B	Advantech 8800™	Glimmervorgemisch und Siliconvorgemisch	7% Glimmer, 0,25% Silicon
C	Advantech 8800™	Glimmervorgemisch und Siliconvorgemisch	7% Glimmer, 0,50% Silicon
D	Advantech 8800™	Glimmervorgemisch und Siliconvorgemisch	7% Glimmer, 0,875% Silicon

TABELLE 2

Vergleich von Eigenschaften der geprägten Seite des extrudierten Bahnenmaterials

Probe	Kratztest 7 N	Kratztest 6 N	Kratztest 3 N	Kratztest 2 N	Kratztest 1 N	Glanz 60°	Shore-A-Wert
Kontrolle	3	3	2	1	1	1,2	90,5
A	1	1	1	1	1	0,8	92,5
B	2	1	1	1	1	0,9–1,2	92,6–93,2
C	1	1	1	1	1	0,9–1,1	93,0–93,7
D	1	1	1	1	1	1,0	93,5

[0059] Probe A wies die besten kombinierten Kratz- und Beschädigungsfestigkeits- und Glanzeigenschaften auf. Die Weichheit der Zusammensetzung war mit der Zugabe des Glimmervorgemischs in der Zusammensetzung nicht wesentlich herabgesetzt. Die Zugabe von Silicon führte auch zu einer Zusammensetzung mit verbesserter Kratz- und Beschädigungsfestigkeit, während die Weichheit der Zusammensetzung bewahrt wurde. Jede der getesteten Zusammensetzungen stellte eine Bahn mit geringem Glanz her.

BEISPIEL 2

[0060] Eine Bahn, umfassend Advantech 8800™-Basisharz, 7% Glimmer und 0,50% Silicon (Probe C) wurde durch Vorwärmen und Formen der Bahn zu einer Gestalt zu einem Gegenstand warmgeformt. Die geprägte Seite der Bahn wurde unter Verwendung des 5-Fingerkratztests, wie beschrieben in Ford FLTM BN bei 108-13, gegen den warmgeformten Gegenstand auf Kratz- und Beschädigungsfestigkeit getestet. Der %-Glanz der geprägten Seite der Hahn wurde ebenfalls gegen den warmgeformten Gegenstand unter einem Winkel von 60 Grad unter Verwendung eines Glanzmessers gemäß ASTM D 523 getestet.

[0061] Das Warmformen wurde unter Verwendung einer Sencorp-Warmformmaschine durch Anordnen der Bahn zwischen einer oberen und unteren Platte durchgeführt. Die Temperatur der oberen Platte betrug 507°F und die Temperatur der unteren Platte betrug 580°F. Die Bahn wurde für eine Dauer von 80–120 Sekunden vorgewärmt und dann für eine Dauer von 18 Sekunden warmgeformt.

TABELLE 3

Vergleich von Eigenschaften von warmgeformten und nicht warmgeformten Bahnen.

Probe	Kratztest 10 N	Kratztest 7 N	Kratztest 5 N	Glanz 60°
Kontrolle	4	3	2	1,2
Probe C	2–3	1	1	0,7–0,8
Kontrolle warmgeformt	4	3	2	1,6
Probe C warmgeformt	1–2	1	1	1,3–1,4

[0062] Die warmgeformte Bahn wies dieselbe Kratz- und Beschädigungsfestigkeit wie die nicht warmgeformte Bahn, als unter einer Kraft von 5 und 7 Newton getestet wurde, und überragende Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften gegenüber den Kontrollbahnen auf. Bei 10 Newton zeigte die warmgeformte Bahn verbesserte Kratz- und Beschädigungsfestigkeit gegenüber der nicht warmgeformten Bahn und überragende Ergebnisse gegenüber den Kontrollbahnen. Der Glanz der warmgeformten Bahn stieg verglichen mit dem Glanz der nicht warmgeformten Bahn leicht an, war jedoch geringer als der Glanz der warmgeformten Kontrollbahn, die keinen Glimmer und kein Silicon umfasste.

BEISPIEL 3

[0063] Spritzgegossene Zusammensetzungen mit niedriger Viskosität wurden auf einem Doppelschneckenextruder (50:1 L/D) bei einer Temperatur zwischen 190 und 210°C hergestellt. Der Durchsatz betrug etwa 150 lbs/Stunde bei einer Schneckendrehzahl von 350 UpM. Die Schmelze wurde unter Verwendung einer Unterwasserkörnungsmaschine mit einer Wassertemperatur von etwa 11–14°C pelletiert. Das Glimmervorgemisch wurde der Zusammensetzung durch Zugabe dem Zufuhrtrichter zugesetzt. Das Siliconvorgemisch wurde ebenfalls der Zusammensetzung ein Stück weiter abwärts des Extruders als Seitenzufuhr in das geschmolzene Polymer zugesetzt.

[0064] Die Zusammensetzungen wurden bei einer Schmelztemperatur von 198–216°C unter Verwendung einer Schneckendrehzahl von 50 UpM und einer Formtemperatur von etwa 27°C zu Airbagtüren spritzgegossen.

[0065] Die Airbagtüren wurden unter Verwendung des in Ford FLTM BN 108-13 beschriebenen 5-Fingerkratztests auf Kratz- und Beschädigungsfestigkeit getestet, in welchem eine Beurteilung von 5 die schwerste Kratzlinie angibt und ein Maß von 1 angibt, dass keine sichtbaren Kratzlinien beobachtet werden können. Kratzen und Beschädigen wurden unter Verwendung einer Kraft von 7 Newton getestet.

[0066] Die „Kontroll"-Zusammensetzung bestand aus den folgenden Bestandteilen:

a) 74,25 Gew.-% Engage®-Harz 8130;

b) 24 Gew.-% Polypropylenhomppolymer (gekernt und antistatische Eigenschaften umfassend) mit einer Schmelzflussrate von 12 Gramm/10 Minuten bei 230°C, unter Verwendung eines Gewichts von 2,1 kg; und

c) 1,75 Gew.-% Vorgemisch Vul-Cup® 20P (Geo Speciality Chemicals), umfassend 20% organisches Peroxid/5% Silica/75% Polypropylen.

[0067] Beispiel A umfasste die „Kontroll"-Zusammensetzung und 6,8 Gew.-% Glimmer und 0,5 Gew.-% Silicon in der endgültigen Zusammensetzung, Die Zusammensetzung des in Probe A verwendeten Glimmervorgemischs umfasste 12 Gew.-% mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Harz als Kopplungsmittel (Verträglichkeitsverbesserer), 30 Gew.-% Glimmer und Engage® 8100.

TABELLE 4

Vergleich der Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften der Airbagtüren.

	Kratztest 7 N (Kontrolle)	Kratztest 7 N (Probe A)
Glatte Seite	4	2
Körnige Seite	3	2

[0068] Die Zugabe von Glimmer und Silicon führte verglichen mit der „Kontroll"-Probe zu einer deutlichen Verbesserung der Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften.

[0069] Verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wurden folglich detailliert beispielhaft beschrieben, Variationen und Modifikationen sind dem Fachmann klar. Die Erfindung schließt alle derartigen Variationen und Modifikationen ein, wie sie in den Umfang der beigefügten Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend
ein weiches Ethylenelastomer, das eine rheologiemodifizierte Ethylenelastomerzusammensetzung ist, die 50 bis 95 Gew.-% elastomere Ethylenpolymere oder einer EAO-Polymermischung und 5 bis 50 Gew.-% eines Polymers mit hohem Schmelzpunkt enthält, bezogen auf die Ethylenelastomer-Gesamtzusammensetzung,
einen Füllstoff, ein Silicon und wahlweise einen Verträglichkeitsverbesserer zum Beeinflussen der Kratz- und Beschädigungsfestigkeitseigenschaften der Zusammensetzung, wobei
der Füllstoff aktiviertes Aluminiumoxid oder ein plattenförmiger Füllstoff, ausgewählt aus Glimmer, Talkum und Ton, ist;
der Verträglichkeitsverbesserer ein funktionalisiertes Polyolefin ist;
der Füllstoff 1 bis 20 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung umfasst;
das Silicon 0,10 bis 2,50% der Gesamtzusammensetzung umfasst und eine Fluidviskosität von mindestens 1.000 mm^2/s (cSt) (25°C) aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Silicon eine Fluidviskosität von mindestens 10.000 mm^2/s (cSt) 25°C aufweist.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei
das Silicon Polydimethylsiloxan ist;
die Zusammensetzung 0,1 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung des Verträglichkeitsverbesserers aufweist, der vorzugsweise mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyolefinplastomer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Ethylen-Propylen-Copolymer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Ethylen-Propylen-Dien-Monomer, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen mit sehr niedriger Dichte oder mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen ist; und
das weiche Ethylenelastomer eine rheologiemodifizierte thermoplastische Elastomerzusammensetzung mit geringem Gelgehalt ist, die mindestens ein elastomeres Ethylen-α-olefinpolymer oder mindestens eine Ethylen-α-olefinpolymermischung und mindestens ein Polymer mit hohem Schmelzpunkt, einschließlich Polypropylen-Homopolymere und Propylen/Ethylen-Copolymere umfasst; und
das Rheologiemodifikationsmittel vorzugsweise α,α'-Bis(t-Butylperoxy)diisopropylbenzol, Dicymylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Di(t-amylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Di-(t-butylperoxy)-2,5-diphenylhexan, Bis(alpha-methylbenzyl)peroxid, Benzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Bis(t-butylperoxy)-diisopropylbenzol einschließt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Rheologiemodifikationsmittel ferner mindestens ein weiteres Mittel mit dem Peroxid umfasst.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, ferner umfassend mindestens ein Additiv, einschließend Ethylen-α-olefine, die nicht rheologiemodifiziert wurden, Verarbeitungsöle, Weichmacher, Spezialadditive und Pigmente, wobei die Spezialadditive Flammschutzmittel, Antioxidationsmittel, Oberflächenspannungsmodifikationsmittel, Antiblockierungsmittel, Schmiermittel, antimikrobielle Mittel, organometallische antimikrobielle Mittel, antimikrobielle Isothiazolone, antimikrobielle Organoschwefelmittel, antimikrobielle Mercaptane; Antioxidationsmittel, phenolische Antioxidationsmittel, sekundäre Aminantioxidationsmittel, Phosphitantioxidationsmittel, Thioesterantioxidationsmittel, antistatische Mittel; antistatische Mittel aus einer quartären Ammoniumverbindung, antistatische Amine, antistatische ethoxylierte, propoxylierte Mittel und Glycerin, Hydrolysestabilisatoren, Schmiermittel, Fettsäuren, Fettalkohole, Fettester, Fettamide, Metallstearate, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Orthophosphorsäureester, Formtrennmittel, feinteilchenförmige Formtrennmittel, Formtrennmittel aus pulverförmigen Feststoffen, Polyglycole, Trimethylolpropantristearat, Pentaerythritoltetrastearat, Ester von zweibasigen Sauren (oder deren Anhydride) mit einwertigen Alkoholen, o-Phthalate, Adipate, Benzoate, Organozinnmercaptide, Octylester von Thioglycolsäure, Barium- oder Cadmiumcarboxylate, Ultraviolettlichtstabilisatoren, gehinderte Amine, o-Hydroxyphenylbenzotriazol, 2-Hydroxy-4-alkoxybenzophenon, Salicylate, Cyanoacrylat,

Nickelchelate, Benzylidenmalonat, Benzylidenoxalanilid, Zeolithe, Molekularsieb und Deodoranzien einschließen.

6. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend
a) Kombinieren des Füllstoffs, des Silicons und wahlweise des Verträglichkeitsverbesserers nach einem der vorangehenden Ansprüche mit dem weichen Ethylenelastomer nach einem der vorangehenden Ansprüche bei einer Mischtemperatur von 180 bis 220°C oder 190 bis 210°C und
b) Pelletisieren der Zusammensetzung von Schritt a) bei einer zweiten Temperatur unter der Mischtemperatur.

7. Fertigungsgegenstand, umfassend mindestens eine Komponente, die aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt ist, wobei der Fertigungsgegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Automobilinnenteilen, Automobilaußenteilen, Verbrauchergütern mit weichfühligen Griffen und Verbrauchereinrichtungen mit weichfühligen Oberflächen oder wobei der Fertigungsgegenstand in einer Airbagtür oder anderen Automobilinneneinrichtungen verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen