

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1833/91

(22) Anmeldetag: 13. 9.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1994

(45) Ausgabetag: 27. 3.1995

(51) Int.Cl.⁶ : **C08L 23/02**
C08L 77/00, 23/06, 23/10,
//(C08L 23/02, 77:00, 51:00)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1 363479 WO 91/00877

(73) Patentinhaber:

PCD POLYMERE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-2323 SCHWECHAT-MANNSWÖRTH, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

BERNREITNER KLAUS DIPL.ING.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
WOLFSBERGER ANTON ING.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
STAUTNER HANS DIPL.ING.
REITMEHRING (DE).

(54) VERWENDUNG VON AUS POLYOLEFINEN, POLYAMIDEN UND HAFTVERMITTLERN BESTEHENDEN FORMTEILEN ZUR HOCHFREQUENZSCHWEISSUNG, SOWIE FOLIEN AUS POLYOLEFINEN, POLYAMIDEN UND HAFTVERMITTLERN

(57) Verwendung von thermoplastischen Formteilen aus Mischungen von Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern zum Hochfrequenzschweißen, sowie Folien mit verbesserten Eigenschaften aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen, die einen Haftvermittler auf Basis von mit Maleinsäureanhydrid gepropften Olefin-Homo- oder Copolymeren enthalten.

AT 399 158 B

Die Erfindung betrifft die Verwendung von aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern bestehenden Formteilen zur Hochfrequenzschweißung, die Verwendung von Haftvermittlern zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit solcher Formteile, sowie Folien aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern.

- 5 Das Schweißen von Kunststoffformteilen, vor allem aus Polyvinylchlorid, gelingt besonders vorteilhaft durch Hochfrequenzschweißung. Wie beispielsweise aus US 3,336,173 bekannt ist, können jedoch Polyolefine aufgrund ihres unpolaren Charakters nicht im Hochfrequenzfeld verschweißt werden. Um auch Polyolefine im Hochfrequenzfeld schweißen zu können, werden gemäß US 3,336,173 die Polyolefine mit Polyamiden gemischt. Formteile aus solchen Mischungen sind zwar hochfrequenzschweißbar, sie besitzen jedoch
10 den Nachteil, daß die erhaltenen Schweißnähte nicht ausreichend fest sind bzw. neben der Schweißnaht reißen. Aus der EP-A-406.568 ist bekannt, daß Zähigkeit, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit von Polyolefin-Polyamid-Formmassen durch Zusatz von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure erhöht werden können. Folien aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen besitzen eine sehr schlechte Oberflächenqualität, schlechte mechanische Eigenschaften, sie sind spröde
15 und zeigen große Unterschiede in den in Längs- und Querrichtung gemessenen mechanischen Eigenschaften. Aus der EP-A-188.123 ist bekannt, daß die Stippigkeit und die Opazität von Folien aus Polypropylen und Polyamid durch Zusatz von Haftvermittlern verbessert werden können.

- Das Ziel der Erfindung lag darin, Formteile aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen mit verbesserter Hochfrequenzschweißbarkeit, sowie Folien aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zu finden. Gemäß Erfindung konnte dies durch Zusatz von Haftvermittlern zu
20 Polyolefin-Polyamid-Mischungen erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von thermoplastischen Formteilen, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
 - 25 b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
 - c) 0,5 bis 50 Gew.% Haftvermittler
- enthalten, zur Hochfrequenzschweißung.

Die Polyolefin-Polyamid-Mischung zur Herstellung der Formteile enthält bevorzugt 10 bis 80 Gew.% Polyolefine, 10 bis 60 Gew.% Polyamide und 5 bis 30 Gew.% Haftvermittler.

- 30 Als Haftvermittler können beispielsweise olefinisch ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, Ethylenmethacrylat, Ethylenacrylsäure, Ionomere, Ethylenvinylacetat, mit ungesättigten Carbonsäuren oder mit Anhydrid modifizierte Polyolefine, Polyethyloxazoline oder Stearylstearamid, wie sie z. B. in der EP-A-406.568 und EP-A-188.123 beschrieben sind, verwendet werden. Besonders geeignet als Haftvermittler erweisen sich mit Maleinsäureanhydrid gepropfte Polypropylene, beispielsweise Admer^(R) von Fa. Mitsui Petrochemical, sowie Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcke enthaltende, vorzugsweise mit Maleinsäureanhydrid gepropfte Copolymere, wie sie beispielsweise als Kraton^(R) bei Fa. Shell zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Polyamiden kommerziell erhältlich sind.
35

- Als Polyolefine können insbesondere Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene, Polymethylpenten, sowie deren Copolymere eingesetzt werden. Auch die Verwendung von Kunststoffen auf Basis von EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomere) ist möglich. Als Polyamide kommen insbesondere Polyamid 6 und 66 in Frage. Es ist jedoch auch möglich andere Polyolefine und Polyamide, wie sie beispielsweise in der US 3,336,173 oder EP-A-406.568 beschrieben sind, einzusetzen.
40

- Die Polyolefin-Polyamid-Mischungen zur Herstellung der Formteile können zusätzlich übliche Additive, wie z. B. Füllstoffe, beispielsweise Kreide oder Talkum, Verstärkungsfasern, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren oder Schlagzähigkeitsmodifikatoren enthalten. Als Formteile sind z. B. Folien, Bänder, Platten, Profile oder Rohre zu verstehen.
45

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% Haftvermittler als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
 - 50 b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide
- enthält, zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit von aus dieser Mischung hergestellten Formteilen.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Polypropylens und/oder eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen
55

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
 - b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide
- enthält, zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus dieser Mischung hergestellten Folien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Folien, die aus einer Mischung bestehen, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
- 5 c) 0,5 bis 50 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken enthält.

Das Hochfrequenzschweißen erfolgt nach bekannten Verfahren und mit bekannten Maschinen, wie sie beispielsweise zum Schweißen von PVC verwendet werden. Üblicherweise werden hochfrequente Wechselfelder von etwa 8 bis 200 MHz, bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis 50 MHz, angewendet.

- 10 An den gemäß den folgenden Beispielen erhaltenen Folien wurden folgende Eigenschaften in Längs- (1) und Quer- (q) richtung gemessen:

- Streckspannung (N/mm²) : DIN 53455
- Streckdehnung (%): DIN 53455
- Durchreißfestigkeit/Elmendorf (N/mm): ISO 6383/2
- 15 Zähigkeitsprüfung, Dynatest: DIN 53373
- Fs max (N/mm) - Maximalkraft
- W ges (J/mm) - Gesamtarbeit

Die Festigkeit der Schweißnähte wurde durch Messung der Scherfestigkeit gemäß DIN 29971 in Längs- (1) und Quer- (q) richtung:

- 20 F max (N) - max. Scherkraft
- σ_B (N/mm²) - Scherspannung
- ϵ_B (%) - Scherdehnung
- sowie durch Messung der Schälfestigkeit gemäß DIN 53289:
- Fs_{max} (N) - Schälkraft bestimmt.

- 25 In den Beispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

- PP: Polypropylen - Blockcopolymer, MFI = 5 g/10 min (melt flow index 230 °C/2,16 kg) (DAPLEN FFC 2012, PCD Polymere)
- PE: Very Low Density Polyethylene, MFI = 1 g/10 min (melt flow index 190 °C/2,16 kg) /Norsoflex FW 1600, CdF Chimie E.P.)
- 30 EPDM: Ethylen-Propylen-Dienmonomer-Kunststoff, MFI = 2,7 g/10 min (melt flow index 230 °C/5 kg) (Exxelor PA 23, Exxon Chemical)
- PA 6: Polyamid 6 (Durethan B 30 S, Bayer)
- PA 6.6: Polyamid 6.6 (Ultramid A 5, BASF)
- Kraton G 1901 X: Haftvermittler, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Copolymer aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken (Shell)
- 35 Admer QF 500 E: Haftvermittler, MFI = 3 g/10 min (melt flow index 230 °C/2,16 kg), mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen (Mitsui Petrochemical)

Beispiel 1

- 40 In einem Trommelmischer wurden 70 Gew.Teile Polypropylen-Copolymer (Daplen^R FFC 2012, Fa. PCD Polymere), 20 Gew.Teile Polyamid 6 (Durethan B 30 S, Bayer) und 10 Gew.Teile eines Copolymers aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken (Kraton^R 1901 X, Shell) als Haftvermittler gemischt und anschließend auf einem Zweischnellen-Kneter bei 236 °C aufgeschmolzen, geknetet, extrudiert und granuliert. Aus den
- 45 Granulaten wurde auf einem Einschnellenextruder bei 260 °C eine 0,2 mm dicke Folie extrudiert. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zwei der erhaltenen Folienblätter wurden anschließend auf einer Hochfrequenzschweißanlage der Type KF 600-G 4000 Sd von Fa. Kiefel bei Raumtemperatur verschweißt.

Folgende Schweißparameter wurden eingestellt:

50

| | |
|--------------------|---------|
| Schweißdruck | 400 bar |
| Schweißzeit | 2,6 sec |
| Anodenstrom | 0,37 A |
| 55 Schweißspannung | 1,6 kV |

Die Eigenschaftswerte der Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel V2

Analog zu Beispiel 1 wurden Folien hergestellt und verschweißt, wobei jedoch kein Haftvermittler verwendet wurde. Die Mengen der Einsatzstoffe und die Eigenschaftswerte sowohl für die Folien, als auch für die Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie liegen durchwegs schlechter als die Werte bei Verwendung eines Haftvermittlers und zeigen außerdem im Gegensatz zu den Werten bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines Haftvermittlers große Unterschiede in Längs- und Querrichtung. Die Oberflächenqualität der Folien, insbesondere die Gleichmäßigkeit und Rauigkeit ist schlechter als jene der erfindungsgemäßen Folien.

Vergleichsbeispiel V3

Analog zu Beispiel V2 wurden Folien ohne Haftvermittler hergestellt und verschweißt, wobei jedoch das nach dem Mischen erhaltene Dry-Blend ohne Kneterbehandlung zu einer Folie extrudiert wurde.

Die Eigenschaftswerte für die Folien und Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 4 bis 9

Analog zu Beispiel 1 wurden Folien hergestellt und verschweißt, wobei jedoch die in Tabelle 1 angegebenen Einsatzstoffe und Mengen verwendet wurden. Die Beispiele V2 und V3 sind Vergleichsbeispiele, bei denen kein Haftvermittler verwendet wurde.

Die Eigenschaftswerte für die Folien und Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß sowohl die Folieneigenschaften als auch die Schweißnahtfestigkeiten bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besser und in Längs- und Querrichtung isotroper sind als gemäß den Vergleichsbeispielen. Außerdem zeigt eine optische Beurteilung, daß die Schweißnähte an erfindungsgemäß hergestellten Folien homogen sind, während die Schweißnähte gemäß den Vergleichsbeispielen inhomogen und teilweise unterbrochen sind, sowie Einschlüsse von Luftbläschen zeigen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Thermoplast-Mischungen
(in Gew.Teilen) sowie Eigenschaften der Folien
und Schweißnähte

5

| Beispiel | 1 | V2 | V3 | 4 | 5 |
|----------|----|----|----|----|----|
| PP | 70 | 80 | 80 | 85 | 30 |
| PE | | | | | |
| EPDM | | | | | |
| PA 6 | 20 | 20 | 20 | | 60 |
| PA 6.6 | | | | 10 | |
| Kraton | 10 | | | 5 | 10 |
| Admer | | | | | |

20

Eigenschaften der Folien

| | | | | | | |
|----------------------|---|------|-----|-----|------|------|
| Streckspannung | l | 17 | 19 | 18 | 15 | 18 |
| (N/mm ²) | q | 18 | 8 | 9 | 13 | 18 |
| Streckdehnung | l | 16 | 8 | 8 | 18 | 14 |
| (%) | q | 20 | 3 | 2 | 15 | 12 |
| Durchreißfestig- | l | 32 | 6 | 5 | 26 | 34 |
| keit (N/mm) | q | 36 | 24 | 21 | 31 | 35 |
| Dynatest | | | | | | |
| Fs max (N/mm) | | 1281 | 591 | 274 | 1193 | 2212 |
| W ges (J/mm) | | 14 | 2 | 1 | 12 | 45 |

35

Eigenschaften der Schweißnähte

| | | | | | | |
|----------------------|---|-----|----|----|----|-----|
| max. Scherkraft | l | 107 | 63 | 55 | 98 | 185 |
| (N) | q | 103 | 35 | 21 | 76 | 172 |
| Scherspannung | l | 17 | 10 | 9 | 15 | 29 |
| (N/mm ²) | q | 15 | 7 | 8 | 19 | 31 |
| Scherdehnung | l | 20 | 3 | 9 | 17 | 30 |
| (%) | q | 20 | 6 | 3 | 17 | 33 |
| Schälfestigkeit | l | 63 | 36 | 27 | | |
| (N) | q | 77 | 22 | 32 | | |

50

55

Fortsetzung Tabelle 1

| | | | | | | |
|----|---------------------------------------|---|------|------|------|-----|
| 5 | Beispiel | | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | PP | | 59,5 | 30 | 45 | |
| | PE | | | | | 70 |
| | EPDM | | | | 25 | |
| 10 | PA 6 | | 40 | 40 | | 20 |
| | PA 6.6 | | | | 20 | |
| | Kraton | | 0,5 | | 10 | 10 |
| 15 | Admer | | | 30 | | |
| | <u>Eigenschaften der Folien</u> | | | | | |
| | Streckspannung | l | 21 | 24 | 10 | 9 |
| 20 | (N/mm ²) | q | 16 | 23 | 16 | 8 |
| | Streckdehnung | l | 12 | 11 | 33 | 366 |
| | (%) | q | 8 | 10 | 577 | 431 |
| 25 | Durchreißfestig- | l | 8 | 14 | 62 | 55 |
| | keit (N/mm) | q | 34 | 17 | 80 | 81 |
| | Dynatest | | | | | |
| | Fs max (N/mm) | | 662 | 1253 | 1085 | 897 |
| 30 | W ges (J/mm) | | 6 | 16 | 16 | 14 |
| | <u>Eigenschaften der Schweißnähte</u> | | | | | |
| 35 | max. Scherkraft | l | 101 | 95 | 81 | 50 |
| | (N) | q | 77 | 87 | 65 | 47 |
| | Scherspannung | l | 22 | 25 | 12 | 10 |
| 40 | (N/mm ²) | q | 15 | 17 | 10 | 10 |
| | Scherdehnung | l | 20 | 16 | 382 | 729 |
| | (%) | q | 18 | 12 | 265 | 717 |

45

Patentansprüche

1. Verwendung von thermoplastischen Formteilen, die im wesentlichen
- 50 a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
 b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
 c) 0,5 bis 50 Gew.% Haftvermittler
 enthalten, zur Hochfrequenzschweißung.
- 55 2. Verwendung von thermoplastischen Formteilen gemäß Anspruch 1, die im wesentlichen
- a) 10 bis 80 Gew.% Polyolefine
 b) 10 bis 60 Gew.% Polyamide

- c) 5 bis 30 Gew.% Haftvermittler
enthalten.
- 5 3. Verwendung von thermoplastischen Formteilen gemäß Anspruch 1 oder 2, bei denen der Haftvermittler ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen ist.
4. Verwendung von thermoplastischen Formteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei denen der Haftvermittler ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Copolymer aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken ist.
- 10 5. Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% Haftvermittler als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen
- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide
- enthält, zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit von aus dieser Mischung hergestellten
- 15 Formteilen.
6. Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Polypropylens und/oder Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen
- 20 a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide
- enthält, zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus dieser Mischung hergestellten Folien.
- 25 7. Folie bestehend aus einer Mischung, die im wesentlichen
- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
- c) 0,5 bis 50 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken enthält.
- 30

35

40

45

50

55