(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 34 630 T3** 2012.02.16

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 826 737 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 34 630.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 30 6485.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **26.08.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.03.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **16.11.2005**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **05.10.2011**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2012**

(51) Int Cl.: ***C08L 101/00*** (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
703160 **28.08.1996** **US**

(84) Benannte Vertragsanstalten:
BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Dow Corning Corp., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429, Bergisch Gladbach, DE

(72) Erfinder:
Hauenstein, Dale Earl, Midland, Michigan 48642, US; Qian, Caibao, Midland, Michigan 48642, US; Romenesko, David Joseph, Midland, Michigan 48642, US

(54) Bezeichnung: **Silikonmodifizierte organische Polymerisate**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Zusammensetzungen mit verbesserter Hydrophobie, worin ein interaktives Diorganopolysiloxan zu einem thermoplastischen Harz gegeben wird.

[0002] Wir haben herausgefunden, dass, wenn eine kleine Menge eines interaktiven Diorganopolysiloxans zu einem thermoplastischen Harz gegeben wird, wesentlich verbesserte Eigenschaften erhalten werden.

[0003] Die vorliegende Erfindung ist deshalb eine fertige Produktzusammensetzung, enthaltend:
(A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastischen Harzes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten, Polyisopren, Ethylencopolymeren, Polyamiden, Polyaminen und Polyestern, und
(B) 1 bis 5 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans, wobei dieses Diorganopolysiloxan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mindestens 10.000 und mindestens eine seitenständige oder endständige Hydroxylgruppe aufweist, erhältlich durch Verarbeitung einer Mischung der Komponenten (A) und (B) durch eine Metalldüse.

[0004] Diese Zusammensetzungen zeigen überraschende Eigenschaften, wie etwa verbesserte Hydrophobie, bessere Verarbeitbarkeit, bessere Gießbarkeit und verbesserten Griff.

[0005] Die thermoplastischen Harze, die Komponente (A) dieser Erfindung ausmachen, sind vorzugsweise Polyolefine hoher Dichte, können aber ebenso andere thermoplastische Harze, wie etwa Nylons, Polyester, Polystyrole, Polyurethane und Acrylharze sein. Wie hierin verwendet, umfasst ”thermoplastisches Harz” solche Polymere, die, wenn sie Wärme ausgesetzt werden, erweichen und dann, wenn sie auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wieder in ihren Originalzustand zurückkehren. Wenn das thermoplastische Harz ein Polyolefin ist, ist es aus Homopolymeren von Olefinen, Interpolymeren aus einem oder mehreren Olefinen und/oder bis zu 40 Molprozent eines oder mehrerer Monomere, die mit diesen Olefinen copolymerisierbar sind, ausgewählt. Beispiele für geeignete Polyolefine sind Homopolymere von Propylen, Buten-1, Isobutylen, Hexen, 1, 4-Methylpenten-1, Penten-1, Octen-1, Nonen-1 und Decen-1. Interpolymere aus zwei oder mehr von diesen Olefinen können auch als Komponente (A) verwendet werden. Des Weiteren können sie auch mit Vinylverbindungen, Dienverbindungen oder irgendeiner anderen Verbindung, die mit Olefinen copolymerisiert werden kann, copolymerisiert werden.

[0006] Spezielle Beispiele für geeignete Interpolymere sind die Copolymere auf Ethylenbasis, wie etwa Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Butylen-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-1-Copolymere, Ethylen-Octen-1-Copolymere und Ethylen-Buten-1-Copolymere, oder die Interpolymere von Ethylen mit zwei oder mehr der obigen Olefine.

[0007] Komponente (A) kann auch ein Blend aus zwei oder mehr der obigen Homopolymere oder Interpolymere sein. Zum Beispiel kann der Blend eine einheitliche Mischung aus einem der obigen Systeme mit einem oder mehreren der folgenden sein: Polypropylen, Hochdruckpolyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polybuten-1 und polares Monomer enthaltende Olefincopolymer, wie etwa Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ethylen/Methacrylat-Copolymere, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Ethylen/Acrylsäure/Ethylacrylat-Terpolymere und Ethylen/Acrylsäure/Vinylacetat-Terpolymere.

[0008] Normalerweise haben diese Systeme eine Dichte von 0,85 bis 0,97 g/cm^3, vorzugsweise 0,875 bis 0, 93 g/cm^3 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) von 60.000 bis 200.000.

[0009] Die obigen Polymere sind in der Technik wohl bekannt und weitere Beschreibung derselben wird als unnötig erachtet.

[0010] Das Diorganopolysiloxan (B) der vorliegenden Erfindung ist ein interaktives Diorganopolysiloxan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (Mn) von 10.000 bis 1.000.000. Vorzugsweise beträgt das Mn von Komponente (B) 40.000 bis 400.000 und bevorzugter 75.000 bis 400.000.

[0011] Viele der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind in üblichen Extrusionsapparaturen verarbeitbar. Wenn diese Zusammensetzungen extrudiert werden, wird das Molekulargewicht der Komponente (B) die Verarbeitungseigenschaften der Zusammensetzung beeinflussen. Wenn das Mn-Gewicht unterhalb von 10.000 ist, neigen die Zusammensetzungen dazu, übermäßigen Schraubenschlupf zu zeigen, wie etwa

niedrigerer Ausstoß in Umdrehungen pro Minute (U/min) als für einen gegebenen Extruder erwartet würde. Ferner liegt bei niedrigeren Molekulargewichten eine deutliche Abnahme im Extruderausstoß vor, wenn diese Zusammensetzungen ein zweites Mal extrudiert werden. Solch eine zweite Extrusion wird oft bei industriellen Vorgängen benötigt. Zum Beispiel bedingen Fehler in der Herstellung, wie etwa falsche Extrudereinstellungen oder das Weglassen/unzureichende Mengen von Schlüsselbestandteilen, die erneute Extrusion des Materials außerhalb der Spezifikation. Ebenso werden bei Filmblasvorgängen die Kantenabschnitte einer flachgelegten Blase abgeschnitten und wieder in den Extruder zurückgeführt. Ferner wird eine erneute Extrusion eingesetzt, wenn Abfall zurückgegeben und recycelt wird, wobei diese Vorgehensweise in der Technik als ”Post-Consumer-Recycling” bekannt ist. Andererseits wird, wenn das Mn oberhalb von 1.000.000 liegt, das Einmischen von Diorganopolysiloxan in den Thermoplast schwierig, obwohl solch ein Siloxan eingesetzt werden könnte.

[0012] Ebenso entscheidend für die Durchführung dieser Erfindung ist die Art der Düse, die in dem Extrusionsverfahren verwendet wird. Es ist oft notwendig, die Zusammensetzung durch eine Metalldüse zu extrudieren oder zu spritzen. Die bevorzugte Düse ist aus Edelstahl gefertigt, obwohl auch Chrom-, Nickel- und Platindüsen verwendet werden können. Es ist nicht erforderlich, dass dieses Metall massives Chrom oder Platin ist, da die Düse plattiert sein kann. Die Metalldüse zieht die interaktiven Gruppen des Polydiorganosiloxans an, was bewirkt, dass das Polydiorganosiloxan in Richtung der Düse wandert. Im Ergebnis sammelt und konzentriert sich das Polydiorganosiloxan an der Oberfläche des abgekühlten Thermoplasts an, was dem Film verbesserte Eigenschaften, wie etwa bessere Hydrophobie, bessere Gießbarkeit und besseren Griff gibt.

[0013] Es ist bevorzugt, dass Komponente (B) ein Gum mit einem Mn im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 und am meisten bevorzugt von 75.000 bis 450.000 ist. Komponente (B) kann ein lineares oder verzweigtes Polymer oder Copolymer sein, worin die organischen Gruppen unabhängig voneinander aus Methyl- oder Phenylresten ausgewählt sind.

[0014] Geeignete Diorganopolysiloxane umfassen Polydimethylsiloxanhomopolymere, Copolymere, die im Wesentlichen aus Dimethylsiloxaneinheiten und Methylphenylsiloxaneinheiten bestehen, Copolymere, die im Wesentlichen aus Dimethylsiloxaneinheiten und Diphenylsiloxaneinheiten bestehen, Copolymere, die im Wesentlichen aus Diphenylsiloxaneinheiten und Methylphenylsiloxaneinheiten bestehen, und Homopolymere aus Methylphenylsiloxaneinheiten. Mischungen aus zwei oder mehreren solcher Polymere oder Copolymere können auch als Komponente (B) eingesetzt werden.

[0015] Für unsere beanspruchte Erfindung muss das Diorganopolysiloxan (B) mindestens 1, vorzugsweise 2 oder mehr interaktive Gruppen in dem Molekül, die Hydroxyl ist, enthalten. Der Begriff ”interaktiv” bezieht sich auf die Tendenz der Gruppe, von einer Metalloberfläche, wie etwa einer Extrusionsdüse, angezogen zu werden. Die interaktiven Gruppen können an den Enden des Moleküls, entlang der Kette oder an beiden Positionen angeordnet sein. Vorzugsweise befinden sich die interaktiven Gruppen an den Enden der Molekülketten in Form von Diorganohydroxysiloxygruppen, wie etwa Dimethylhydroxysiloxy, Diphenylhydroxysiloxy und Methy^lphenylhydroxysiloxy. Wenn die interaktiven Gruppen nur entlang der Kette angeordnet sind, können die endständigen Gruppen des Diorganopolysiloxans irgendeine nichtreaktive Einheit, typischerweise eine Di- oder Triorganosiloxyspezies, wie etwa Trimethylsiloxy, sein.

[0016] Es ist bevorzugt, dass das Diorganopolysiloxan (B) ein lineares Polydimethylsiloxan mit bis zu 50 Molprozent Methylresten ist. Am meisten bevorzugt ist es ein Polydimethylsiloxanhomopolymer mit Dimethylhydroxysiloxyendgruppen.

[0017] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung werden hergestellt, indem mindestens 1 Gewichtsteil Diorganopolysiloxan (B) in 100 Gewichtsteilen Thermoplast (A) verteilt wird. Größere Mengen von Komponente (B) (bis zu 50 Teilen) können verwendet werden, um eine Vorratsmischung der Zusammensetzung zur weiteren Verarbeitung zu bilden. Für fertige Produkte werden 1 bis 5 Gewichtsteile Komponente (B) pro 100 Gewichtsteile Komponente (A) verwendet. Vorzugsweise werden 1 bis 4 Gewichtsteile (B) und bevorzugter 1 bis 3 Teile (B) pro 100 Gewichtsteile (A) verwendet. Wenn das Diorganopolysiloxan in Mengen unterhalb von 1 Teil pro 100 Gewichtsteile (A) zugegeben wird, gibt es wenig wesentliche Verbesserung im Berührungswinkel gegenüber dem entsprechenden unmodifizierten Polyolefin, insbesondere bei hohen Extrusions- oder Spritzraten. Ähnlich beginnt sich die Oberflächenqualität des abgekühlten Thermoplasts bei Mengen von mehr als 10 Teilen (B) pro 100 Gewichtsteile (A) zu verschlechtern. Ferner wird, wenn mehr als 10 Teile (B) pro 100 Teile (A) verwendet werden, eine überschüssige Menge von Siloxan an der Oberfläche des Extrudats beobachtet, das solche Eigenschaften wie Bedruckbarkeit und Verschweißbarkeit stark nachteilig beeinflusst. Zusätzlich werden die physikalischen Eigenschaften des endgültigen Extrudats herabgesetzt. Somit resultieren die bevorzugten Bereiche der Zusammensetzung im gewünschten Gleichgewicht aus gutem Berührungswin-

kel, guter Hydrophobie und niedrigem Schraubenschlupf, der während der Verarbeitung auftritt, insbesondere bei hohen Extruderausstoßraten.

[0018] Die Verteilung von Diorganopolysiloxan (B) in Polyolefin (A) wird üblicherweise durch irgendeine der üblichen Maßnahmen zum Einmischen von Additiven in thermoplastische Harze bei erhöhter Temperatur bewerkstelligt. Zum Beispiel können die beiden Komponenten in einem Doppelschneckenextruder, einem Banbury™-Mischer, einer Zweiwalzenmühle oder einem Einfachschneckenextruder, entweder mit oder ohne Mischkopf, vermischt werden. Die Apparatur, die verwendet wird, um diese Komponenten zu vermischen, ist nicht entscheidend, solange eine einheitliche Dispersion von (B) in (A) erreicht wird. Vorzugsweise ist die Größe der dispergierten Teilchen nicht größer als 10 µm.

[0019] Zusätzlich zu den obigen Komponenten können Zusammensetzungen unserer beanspruchten Erfindung auch bis zu 1 Gew.-% von jedem der folgenden enthalten: Füllstoffe, Härtungsmittel, Schmiermittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Katalysatorstabilisatoren und andere Prozesshilfen, die üblicherweise bei der Modifikation von Polyolefinen eingesetzt werden. Wenn mehr als 1 Gew.-% von einem dieser Additive verwendet wird, liegt eine Störung der Ziele der vorliegenden Erfindung vor, so dass die Vorteile bei der Verarbeitung und/oder der Charakter der resultierenden Extrusionen nicht optimal sind. Dies ist besonders kritisch im Falle von Blasfolienherstellung, wo gute Oberflächenqualität entscheidend ist. Ferner können bis zu 15 Gew.-% ihrer gesamten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein Antiblockiermittel enthalten.

[0020] Spezielle, nicht beschränkende Beispiele für die obigen Zusätze sind die folgenden Substanzen: Diatomeenerde, Octadecyl-3-(3,5-di-5-butyl-4-hydroxyphenyl)proprionat, Bis(2-hydroxyethyl)talgamin, Calciumstearat, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-1,6-hexandiaminpolymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und 2,4,4-Trimethyl-1,2-pentaamin, Dimethylsuccinatpolymer mit 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperridinethanol, 2,2-Thiobis[4-tert.-octylphenolato]n-butylaminnickel, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl) phosphit, Bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Trisnonylphenylphosphit, Polyethylenglykol, Erucamid, Titandioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Talk, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Siliciumdioxid, Zinkoxid, Zinksulfid und Zinkstearat.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Diorganopolysiloxan (B) zu dem thermoplastischen Harz (A) gegeben und dient als Prozesshilfe dafür, wenn das Harz bei erhöhten Temperaturen extrudiert wird, um ein geformtes Produkt (z. B. einen zylindrischen Querschnitt, wie etwa eine Folie, ein Band, einen Stab, ein Ringrohr, eine Faser, ein Blatt, Flaschen, Schalen, Krüge oder ähnliches) zu bilden. Das resultierende Extrudat besitzt eine verbesserte Hydrophobie relative zu einem Extrudat, das kein Diorganopolysiloxan (B) enthält. Dieses Verfahren ist besonders anwendbar bei der Herstellung von Gießfolien oder Blasfolien, findet aber auch Verwendung beim Extrusionsblasformen, Spritzgießen, bei der Rohr- oder Kabelextrusion, Faserherstellung und jeder ähnlichen Schmelzverarbeitung von Polyolefinharzen unter hoher Scherung. Kurz gesagt wird Blasfolie typischerweise nach einer ”Blasen”-Technik hergestellt, wobei die Polyolefinzusammensetzung (d. h. die Schmelze), durch eine ringförmige Düse extrudiert wird, um eine Folie in Form einer Blase zu bilden. Diese Blase wird von der Düse mit einer Geschwindigkeit abgezogen, die größer als die Extrusionsgeschwindigkeit ist, während ein positiver Luftdruck innerhalb der Blase aufrechterhalten wird. Folie, die in dieser Art und Weise hergestellt wird, ist als ein Ergebnis der Streckung in radialer und axialer Richtung biaxial orientiert und diese Orientierung verleiht der Folie im Allgemeinen verbesserte mechanische Eigenschaften. Gießfolie wird im Allgemeinen hergestellt, indem das Polyolefin durch eine Schlitzdüse extrudiert wird, gefolgt von Abkühlung auf einer oder mehreren Kühlwalzen. Wenn unsere Zusammensetzung spritzgegossen wird, muss die Düse auch Metall sein oder die Form, in welche der Thermoplast eingespritzt wird, muss aus Metall, wie etwa Edelstahl, oder mit Chrom, Nickel oder Platin plattiert sein.

[0022] Obwohl es möglich ist, eine relativ einheitliche Verteilung zu erhalten, indem Komponente (B) in den Schneckenbereich eines Extruders eingespritzt wird, während Polyolefinpellets durch den Trichter desselben zugeführt werden, ist es bevorzugt, zuerst Komponente (B) in einen Teil der Komponente (A) gründlich zu verteilen, um eine Vorratsmischung zu bilden. Diese Vorratsmischung (oder Konzentrat), die 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% des Polydiorganosiloxans enthält, kann gemahlen oder pelletiert sein, wobei die resultierenden Feststoffteilchen mit zusätzlichem Thermoplast (der Matrix) trocken vermischt werden und dieses Gemisch dann extrudiert oder gespritzt wird, um eine geeignete Zusammensetzung dieser Erfindung zu bilden. Die Verwendung dieser Vorratsmischungstechnik resultiert in einer einheitlicheren Verteilung des Diorganopolysiloxans innerhalb der thermoplastischen Matrix.

[0023] Der Thermoplast, der bei der Herstellung der Vorratsmischung verwendet wird, kann der gleiche wie das thermoplastische Matrixharz sein oder sich davon unterscheiden. Vorzugsweise sind die zwei vom selben allgemeinen Typ, (z. B. Polypropylen in der Vorratsmischung und in der Matrix).

[0024] Die modifizierten thermoplastischen Harze dieser Erfindung haben eine Vielzahl von verbesserten Eigenschaften. Zum Beispiel glauben wir, dass die interaktiven Gruppen des Polysiloxans von entweder der Metalldüse des Extruders oder dem Metall des Spritzgussapparates angezogen werden, was bewirkt, dass das Polysiloxan an die Oberfläche des Thermoplasts wandert. Diese Wanderung wiederum gibt der Oberfläche des Thermoplasts verbesserte Eigenschaften, wie etwa verbesserte Hydrophobie und Gießbarkeit. Somit haben Folien und geformte Gegenstände, wie etwa Flaschen oder Behälter, die aus unserer Erfindung hergestellt sind, bessere Hydrophobie und/oder Gießbarkeit.

[0025] Ferner gibt die Ansammlung von Silicon an der Oberfläche des Thermoplasts dem Thermoplast einen verbesserten ”Griff”. Diese Eigenschaft ist wichtig, wo der Thermoplast Polypropylen ist und verwendet wird, um eine nichtgewebte Faser herzustellen, wo die sensorischen und tastbaren Eigenschaften der Fasern wichtig sind.

[0026] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch ferner einem anderen Verfahrensschritt unterworfen werden, der in der Technik wohl bekannt ist, wie etwa Spritzgießen, Spritzblasformen, Extrusionsblasformen, Blasfolienverfahren, Gießfolienverfahren, Profilextrusion, Rotationsgießen, Formpressen, Transferpressen, Warmformen und Kalandrieren.

[0027] Zusätzlich verbessert das Polyorganosiloxan der vorliegenden Erfindung auch die Verarbeitungseffizienz des Thermoplasts, wie anhand der unten stehenden Beispiele illustriert wird.

[0028] Die folgenden Beispiele werden dargestellt, um die Erfindung, die vollständiger in den angefügten Ansprüchen definiert ist, zu veranschaulichen. Alle Teile und Prozentangaben in diesen Beispielen sind auf einer Gewichtsbasis und alle Messungen wurden bei 25°C erhalten, wenn nicht das Gegenteil angegeben ist.

[0029] Der Berührungswinkel zwischen einem Tropfen einer spezifizierten Flüssigkeit und einem spezifizierten Substrat wird unter Verwendung eines Goniometers bestimmt, der den Winkel der Tangente des Tropfenprofils mit der Oberfläche misst. Das geprüfte Material kann entweder die Flüssigkeit oder das Substrat sein. In diesen Beispielen wurde destilliertes Wasser verwendet und die Substrate wurden variiert. Der beobachtete Winkel wird in Grad zusammen mit der Identität von sowohl der Flüssigkeit als auch dem Substrat angegeben. Dieses Verfahren ist ähnlich zu ASTM D 724.

[0030] Um die Messungen zu machen, wurde die optische Bank des Goniometers nivelliert. Das spezifizierte Substrat wurde auf das Haltegestell gesetzt und befestigt. Das Gestell wurde so eingestellt, dass das Substrat oder die Folie klar durch das Mikroskop oder die Videokamera betrachtet werden konnte. Ein Tropfen (2,5 mm im Durchmesser) wurde dann auf das Substrat gegeben, indem direkter Kontakt der Flüssigkeit zur Oberfläche hergestellt wurde. Die Flüssigkeit wurde nicht auf die Oberfläche getropft oder in anderer Art und Weise während des Daraufsetzens deformiert. Der Illuminator wurde auf ein optimales Niveau eingestellt und das Mikroskop wurde an der dunklen Tropfensilhouette gegen einen helleren Hintergrund fokussiert. Der Winkel der Tangente an sowohl der linksseitigen als auch rechtsseitigen Feststoff/Flüssigkeit-Grenzfläche des Tropfens wurde gemessen und aufgezeichnet. Die Vorgehensweise wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert dieser Messungen wurde auf Grad gerundet aufgezeichnet.

[0031] Die folgenden Materialien wurden in den Beispielen verwendet.
HDPE = ein Polyethylen hoher Dichte mit einer Dichte von 0,923 g/cm^3 und als DMDH™ 6147 von Nova Chemical (Lemester, MA) vermarktet.
Nylon 6 = Capron™ 8202 von Allied Signal (Mt. Morris, MY).
Polyesterterephthalat = 0,64 IV PET, Wellman, Inc. (Columbia, SC).

Beispiel 1

[0032] Ein hydroxylterminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Mn von 400.000 und einer Viskosität bei 25°C von 2,5 × 10^7 mPa·s wurde in HDPE, PET und Nylon 6 compoundiert und dann zu Tafeln spritzgegossen und auf Hydrophobie getestet. Die folgenden Vorgehensweisen wurden verwendet.

[0033] Die Mischungen wurden compoundiert, indem HDPE, PET oder Nylon 6 und das Siloxan gründlich bei erhöhter Temperatur auf einem Haake Rheocord™ 90 System-Doppelschneckenextruder (Haake Corporation, Paramus, New Jersey), der mit einem Leistritz™ Micro 18 korotierenden Doppelschneckenextruder mit einem L/D (Länge/Durchmesser) von 40/1 und einem Schneckendurchmesser von 18 mm ausgestattet war, vermischt wurden. Temperaturen der Zonen jeder Kammer des Extruders wurden gemäß dem thermoplastischen Harz, wie in Tabelle 2 aufgeführt ist, eingestellt.

Tabelle 2

	HDPE	PET	NYLON 6
Zone 1	230°C	250°C	250°C
Zone 2	255°C	250°C	260°C
Zone 3	255°C	250°C	260°C
Zone 4–8	255°C	250°C	270°C

[0034] Für die HDPE-Probe wurde ausreichend Siloxan zu dem LDPE gegeben, so dass die Gesamtkonzentration des Silicons 25 Gew.-% des gesamten Zusammensetzungsgewichts betrug. Für die PET- und Nylon-6-Beispiele wurde ausreichend Siloxan zu diesen Polymeren gegeben, so dass die Gesamtkonzentration von Silicon 10 Gew.-% betrug. Diese "Vorratsmischungs"-Zusammensetzungen wurden durch eine Strangdüse extrudiert und nach Abkühlung in einem Wasserbad in Pellets geschnitten.

[0035] Die Vorratsmischungspellets, die nach der obigen Vorgehensweise hergestellt wurden, wurden dann auf dem Haake™ Extruder erneut compoundiert, dieses Mal unter Hinzufügen von thermoplastischem Harz, um Zusammensetzungen mit 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% und 2,5 Gew.-% Silicon herzustellen. Diese Vorgehensweise wurde für jedes der thermoplastischen Harze, HDPE, PET und Nylon 6, wiederholt. Dies resultierte in Pellets mit 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% und 2,5 Gew.-% Silicon für jedes thermoplastische Harz PET und Nylon 6 und 1,0% Silicon für HDPE. Diese Zusammensetzungen wurden dann verwendet, um die Tafeln, die letztendlich auf Hydrophobie getestet wurden, spritzzugießen.

[0036] Diese Tafeln 101,6 × 101,6 × 3,2 mm (4 × 4 × 0,125 inch) wurden in einer Arburg™ Spritzgussmaschine mit einer Schließkraft von (35 Tonnen) 31,8 Mg, die eine Vielzweck-Einfachschnecke mit einem 15/1 L/D mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einem Schneckenkompressionsverhältnis von 2/1 aufwies, hergestellt. Es gab drei Heizzonen, eine beheizte Düse (Spitzengröße = 2 mm) und einen beheizten Formhohlraum, um die Tafeln herzustellen. Die Düsentemperatur, die Temperatur des Kunststoffmaterials, das geformt werde soll, und die Temperatur jeder Zone sind unten angegeben.

Tabelle 3

	HDPE	PET	NYLON 6
Zone 1	230°C	250°C	250°C
Zone 2	255°C	250°C	260°C
Zone 3	255°C	250°C	260°C
Düsentemperatur	260°C	250°C	255°C
Formtemperatur	65,6°C	71,1°C	76,6°C

[0037] Diese Pellets wurden in die Spritzgussmaschine gegeben und zu den gleichen Tafeln für jeden speziellen Gewichtsprozentsatz von Silicon und Thermoplast spritzgegossen. Die Tafeln wurden für jeden Thermoplast und jeden Gewichtsprozentsatz Silicon hergestellt. An jeder wurde als nächstes der Wasserberührungswinkel gemessen.

[0038] Die mittlere Wasserberührungswinkel und die Standardabweichung der zehn Tafeln sind in Tabellen 4, 5 und 6 gezeigt.

Tabelle 4

HDPE

Wasserberührungswinkel

	100 HDPE	1,0% Silicon
Durchschnitt	111,0	115,7
SDT	0,9	2,1
Varianz	0,9	4,5

Tabelle 5

PET

Wasserberührungswinkel

	100% PET	0,5% Silicon	1,0% Silicon	2,5% Silicon
Durchschnitt	101,8	102,3	106,2	105,3
SDT	1,3	2,6	2,2	1,7
Varianz	1,7	6,7	4,8	2,9

Tabelle 6

Nylon 6

Wasserberührungswinkel

	100% Nylon	0,5% Silicon	1,0% Silicon	2,5% Silicon
Durchschnitt	67,3	71,1	77,1	71,9
SDT	1,5	1,4	3,1	2,8
Varianz	2,2	1,9	9,9	7,7

[0039] Bei Polyethylen hoher Dichte (Tabelle 4) zeigte die Tafel ein 4%ige Verbesserung in der Hydrophobie gegenüber dem Film, die ohne den Zusatzstoff getestet wurde. Ebenso zeigte PET (Tabelle 5) eine Verbesserung von bis zu 4% in der Hydrophobie, wiederum abhängig von der Menge des zugesetzten Additivs. Im Falle der Nylon-6-Tafeln (Tabelle 6) zeigte das Additiv eine Verbesserung in der Hydrophobie von 5% bis 13%, in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Silicon. Verbesserungen in der Hydrophobie von weniger als 3% werden nicht als wesentlich betrachtet.

Beispiel 2

[0040] Die folgenden Beispiele zeigen das Oberflächensegregationsphänomen der vorliegenden Erfindung, d. h. die Wanderung des hydroxylterminierten Siloxans zu der Oberfläche der Folie.

[0041] Eine Vorratsmischung des hydroxylterminierten Dimethylsiloxans aus Beispiel 1 wurde hergestellt, indem das Siloxan und Polypropylen bei erhöhter Temperatur gründlich vermischt wurden. Die speziellen Vorratsmischungen wurden wiederum auf einem Haake Extruder hergestellt. Temperaturen der acht Zonen jeder Kammer des Extruders wurden auf jeweils 220°C eingestellt. In jedem Fall wurde die Vorratsmischungszusammensetzung durch eine Strangdüse extrudiert und nach Kühlen in einem Wasserbad in Pellets geschnitten.

[0042] Die obige Vorratsmischung wurde gründlich in einer Polypropylenmatrix dispergiert und Pellets wurden durch Extrusion hergestellt. Die Menge an verwendeter Vorratsgrundmischung wurde berechnet, um eine Gesamtsiliconkonzentration von 2,5 Gew.-% des Polypropylens in der Mischung zu ergeben.

[0043] Nach Compoundieren in dem Extruder wurden die Pellets in einen Blasfolienextruder von Davis Standard™ Model KL-075, ein 1,9-cm(3/4-inch)-Bodenmodellextruder, L/D 24/1, mit 3 Heizzonen bei 220°C gegeben. Eine Edelstahlringdüse mit einem Durchmesser von 6,35 cm (2,5 inch), die bei 220°C gehalten wurde, wurde verwendet, um die Blase zu erzeugen. Der Luftdruck innerhalb der Blase wurde so eingestellt, dass das Aufblasverhältnis 2 betrug und somit eine ”flachgelegte” 12,7-cm(5-inch)-Röhre der Folie erzeugte. Der

Luftring verwendete Raumluft, um diese um die Blase zu blasen, um die Folie abzukühlen und zu kristallisieren. Das Gleitbahnen- und Quetschwalzensystem erlaubte, dass die Folie gesammelt wurde.

[0044] Proben wurden für die Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) hergestellt, indem Folienquadrate der Größe 1 × 1 cm geschnitten wurden und sie auf einem Mehrprobengestell befestigt wurden.

[0045] Die Ergebnisse der Analyse sind unten in Atomprozent angegeben. Der Prozentsatz der Oberflächenzusammensetzung (ausschließlich Wasserstoff) wurde bis zu einer Tiefe von 5 nm (50 Å) gemessen. Der Bereich, der bei jeder Probe analysiert wurde, betrug 800 × 300 µm. Jede Probe wurde an einer Stelle untersucht. Übersichtsspektren und Multiplexspektren (Detailspektren) von Sauerstoff, Kohlenstoff und Silicium wurden an jeder Probe genommen.

[0046] Jungfräuliches Polypropylen hatte Sauerstoff bei 0,03%, Kohlenstoff bei 99,97% und Silicium bei 0, 0%. Unsere Folie hatte Sauerstoff bei 0,4%, Kohlenstoff bei 98,6% und Silicium bei 0,2%. Diese Messungen zeigen eine wesentliche Menge von Silicon an der Oberfläche der modifizierten Polypropylenfolie. Ferner hatte die Polypropylenfolie einen exzellenten ”Griff” mit sehr seidigen tastbaren Eigenschaften.

Beispiel 3

[0047] Dieses Beispiel zeigt, dass Verwendung des Additivs der vorliegenden Erfindung die Verarbeitungseffizienz des Thermoplasts verbessern wird, indem die Menge an Energie pro Zeiteinheit, die benötigt wird, um eine gegebene Menge von Extrudat zu verarbeiten, reduziert wird.

[0048] Eine Vorratsmischung von hydroxylterminiertem Dimethylsiloxan aus Beispiel 1 in Polyethylen hoher Dichte (HDPE) wurde wiederum hergestellt, indem das Siloxan und der Thermoplast bei erhöhter Temperatur gründlich vermischt wurden. Diese Vorratsmischungen wurden wiederum auf dem Haake™ Extruder hergestellt. Temperaturen der acht Zonen jeder Kammer des Extruders wurden auf 170°C für Zone 1 und 185°C für alle anderen eingestellt. Die Vorratsmischungszusammensetzung wurde durch eine Strangdüse extrudiert und nach Kühlen in einem Wasserbad in Pellets geschnitten.

[0049] Die obige Vorratsmischung wurde gründlich in einer HDPE-Matrix dispergiert. Die verwendete Menge an Vorratsgrundmischung wurde berechnet, um eine Gesamtsiliconkonzentration von 2%, 6% und 10% in dem HDPE zu ergeben. Nichtmodifiziertes, jungfräuliches HDPE wurde auch als Kontrolle geprüft.

[0050] Der verwendete Produktextruder war ein Gattenfeld Fischer™ VK 1,1 Flaschenblasformer mit einem Reco™ Coextrusionssystem. Die Apparatur hatte zwei Extruder, 25 mm Kern, 35 mm Haut, fähig zu einem Ausstoß von 40 kg/h bei maximalen U/min von 120 und 150. Jeder Extruder hatte Mischdorne, einen Maddox™ Mischer und eine Spiraldüse.

[0051] Während der Extrusion wurden Extruderstromstärke (d. h. Stromverbrauch), Druck nahe der Düse (in bar) und Extrudatausstoß (in Full/Minute) als eine Funktion der Extrudergeschwindigkeit (Umdrehungen pro Minute = U/min) aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Stromstärke- und Druckversuche sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7

Menge von Silicon	Extruderstromstärke	Druck (bar)	Druck (MPa)
0%	9,8	155,2	15,70
2%	5,6	155,5	15,75
6%	4,2	149,1	15,10
10%	4,3	145,3	14,72

[0052] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe unseres Additivs ohne eine Reduktion oder wesentliche Änderungen im Extrusionsdruck die Effizienz der Extrusion um grob 50% verbessert.

Patentansprüche

1. Fertigprodukt, enthaltend:

(A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastisches Harzes, ausgewählt aus Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten, Polyisopren, Ethylencopolymeren, Polyamiden, Polyaminen und Polyestern, und
(B) 1 bis 5 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10.000 bis 1.000.000 und mindestens eine seitenständige oder endständige Hydroxylgruppe aufweist, erhältlich durch Verarbeitung einer Mischung der Komponenten (A) und (B) durch eine Metalldüse.

2. Fertigprodukt nach Anspruch 1, wobei thermoplastisches Harz (A) ein Polyethylen hoher Dichte oder Polypropylen ist.

3. Fertigprodukt nach Anspruch 1, wobei thermoplastisches Harz (A) mit Polyethylen vermischt ist.

4. Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend:
(A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastisches Harzes, ausgewählt aus Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten, Polyisopren, Ethylencopolymeren, Polyamiden, Polyaminen und Polyestern, und
(B) 1 bis 50 Gewichtsteile eines Diorganopolysiloxans, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10.000 bis 1.000.000 und mindestens eine seitenständige oder endständige Hydroxylgruppe aufweist,
zur Verbesserung der Hydrophobie eines thermoplastisches Harzes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen