



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 850

Int.Cl.³

3(51)

C 08 L 45/00

C 08 L 23/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L/ 2502 545

(22) 27.04.83

(44) 24.10.84

- (71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP; LEUNA, DD
(72) BUEHLER, KONRAD, DR. DIPL.-CHEM.; GRUBER, KLAUS, DIPL.-CHEM.; HOFMANN, ULLRICH, DIPL.-CHEM.;
HOFFMANN, GUNTER, DIPL.-CHEM.; DD;
FRIEDRICH, HARALD, DIPL.-CHEM.; WURBS, ADOLF, DIPL.-CHEM.; KOINZER, JUERGEN-PETER, DIPL.-CHEM.;
RICHTER, INGE, DD;
MAEDEBACH, KARL-HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) SCHLAGZÄHE POLYMERKOMBINATIONEN

(57) Es sollen schlagzähe Polymerkombinationen mit hoher Festigkeit auf Basis von Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und Elasten entwickelt werden. Diese Anforderungen werden durch Polymerkombinationen aus 60 bis 95% Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, 2,5 bis 40% eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten vinylesterhaltigen Olefinkopolymers und 0,05 bis 20% eines Ko-, Ter- oder Pfropfko-Polymers auf Basis Maleinsäureanhydrid erfüllt.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 8306

Titel der Erfindung

Schlagzähe Polymerkombinationen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Polymerkombinationen aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, elastomeren Olefinkopolymeren und Vernetzern für den Einsatz in der Feinwerktechnik, Behälterbau und Elektrotechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Norbornen-Ethylen-Kopolymere sprödharte Thermoplaste darstellen (US-PS 2 799 668, GB-PS 777 414, DD-PS 109 224). Einem Einsatz dieser Kopolymeren sind daher bei Anwendungen unter Stoß- und Schlagbeanspruchung Grenzen gesetzt.

Weiterhin ist bekannt, daß der Zusatz der Elastkomponenten Polybutadien, elastomere Butadien-Ko- und -Terpolymere, Naturkautschuk, Polyisopren, Polyisobutylen, elastomere Ethylen-Ko- und -Terpolymere, Polychloropren, Akrylatkautschuk, chloriertes und chlorsulfoniertes Polyethylen, Silikonkautschuk, Chlorhydrinkautschuk, Polysulfidkautschuk, Fluorelastomere, Nitrosokautschuk, Polyurethanelastomere, Polypentenamer und Butylkautschuk eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit und der Schlagbiegefestigkeit der Polymerkombinationen gegenüber dem reinen Norbornen-Ethylen-Kopolymer bewirkt (DD-PS 129 799, WP C08L 235 393/3, WP C08L 235 389/4).

Ebenso ist bekannt, die Verblockung der einzusetzenden Elaste durch Abmischungen mit Norbornen-Ethylen-Kopolymeren zu verhindern (WP C08L 235 390/0).

Schließlich ist bekannt, die schlagzähen Eigenschaften der Kombinationen durch Erhöhung des Molekulargewichts der Elastkomponente zu verbessern (WP C08L 235 391/7).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Kombinationen aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und Elasten mit verbesserten Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schlagzähe Polymerkombinationen mit guter Verarbeitbarkeit, Schlagzähigkeit und hoher Festigkeit auf Basis von Norbornen-Ethylen-Kopolymeren und geeigneten Elastomeren zu entwickeln, die als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird durch schlagzähe Polymerkombinationen hoher Festigkeit aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, Elastomeren, Vernetzern und Zusatzstoffen wie Stabilisatoren und

Gleitmitteln gelöst, wobei erfindungsgemäß die Kombinationen 60 bis 95 %, vorzugsweise 70 bis 85 %, eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers, 2,5 bis 40%, vorzugsweise 15 bis 30 %, eines modifizierten vinylesterhaltigen Olefinkopolymers und 0,05 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 6 %, eines maleinsäureanhydridhaltigen Kopolymers, Terpolymers oder Pfropfkopolymers sowie gegebenenfalls an sich bekannte Zusätze enthalten.

Mit Vorteil werden als modifizierte vinylesterhaltige Olefin-kopolymere modifizierte Ethylen-Vinylazetat Kopolymere mit Schmelzindices von 0,5 bis 50 g/10 Min. bei 463 K, einem Ausgangs-Vinylazetatgehalt von 25 bis 65 Masse-% und einem Alkoholysegrad von 2 bis 35 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt, eingesetzt.

Als Olefinkopolymere werden Kopolymere des Ethylens, Propylens oder Buten-1 mit Vinylestern wie Vinylazetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat eingesetzt. Ihre Modifizierung erfolgt durch Umsetzung in der Schmelze mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten oder mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol, vorzugsweise mit Natriummethylat, Natrium-n-propylat oder Natrium-tert.-butylat. Dabei laufen gleichzeitig nebeneinander Vernetzungs- und Alkoholysereaktionen ab, wobei durch die Alkoholyse ein Teil der Vinylazetatgruppierungen durch Hydroxylgruppen ersetzt wird.

Als Kopolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid werden vorteilhafterweise Kopolymere aus Maleinsäureanhydrid mit C_2 - bis C_{24} -Olefinen mit einem Gehalt an Maleinsäureanhydrid von 50 bis 60 Mol%; Kopolymere aus Maleinsäureanhydrid mit Styren bzw. alpha-Methylstyren, die einen Maleinsäureanhydridgehalt von 15 bis 50 Mol%, vorzugsweise 25 bis 50 Mol%, aufweisen; Kopolymere aus Maleinsäureanhydrid mit Akrylsäureestern, die 4 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten und einen Maleinsäureanhydridgehalt von 5 bis 50 Mol% aufweisen, eingesetzt.

Vorteilhafterweise enthalten die Polymerkombinationen ein Norbornen-Ethylen-Kopolymer aus 50 bis 70 Mol% Norbornen und 30 bis 50 Mol% Ethylen.

Günstig für die Herstellung der Kombinationen sind die gute Dosierbarkeit des modifizierten vinylesterhaltigen Olefin-kopolymers und des Ko- bzw. Terpolymers auf Basis von Maleinsäureanhydrid.

Die Herstellung der Kombinationen erfolgt durch getrennte Dosierung der drei Polymerkomponenten und Homogenisierung bei Massetemperaturen von 470 bis 530 K oder durch Herstellung eines Batchs aus dem modifizierten vinylesterhaltigen Olefin-kopolymer und dem Maleinsäureanhydrid-Ko- bzw. Terpolymer unterhalb 460 K und Homogenisierung des Batchs mit dem Norbornen-Ethylen-Kopolymer.

Während der Homogenisierung der drei Polymerkomponenten im Temperaturbereich von 470 bis 530 K erfolgt eine selektive, intermolekulare chemische Umsetzung des Maleinsäureanhydrid enthaltenden Kopolymers mit dem modifizierten vinylesterhaltigen Olefin-kopolymer unter Molmassenerhöhung. Daraus resultieren die gute Schlagzähigkeit und die hohe Festigkeit der Kombinationen mit Norbornen-Ethylen-Kopolymeren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

75 Teile eines mit 0,2 % Thiodipropionat stabilisierten Norbornen-Ethylen-Kopolymers (Norbornengehalt 50 Mol%) werden mit 23 Teilen eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt 42 Masse-%, Schmelzindex 5,5 g/10 Min. bei 463 K, Verseifungsgrad 5 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) im Brabender-Plastograf bei 500 K 5 Min. homogenisiert und 2 Teile eines alternierend aufgebauten Maleinsäureanhydrid-C₁₁-Olefin-Kopolymeren zuge-

geben. Nach weiteren 10 Min. Kneten bei 463 K und 30 Umdrehungen/Minute wird die Kombination zu Platten verpreßt und die Schlagzähigkeit daraus hergestellter Prüfkörper ermittelt. Die Zugfestigkeit beträgt 44 N/mm^2 . Bezogen auf eine normierte Schlagzähigkeit von 1 für das Norbornen-Ethylen-Kopolymer ergibt sich für die Polymerkombination ein relativer Schlagzähigkeitswert von 8.

Beispiel 2

75 Teile eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers nach Beispiel 1 werden mit 25 Teilen eines Batchs aus 92 Teilen eines durch Umsetzung mit alkoholischen Metallalkoholaten modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt 42 Masse-%, Schmelzindex 0,1 g/10 Min. bei 463 K, Verseifungsgrad 5 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) und 8 Teilen eines Propylen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren (50 : 50) gemischt, im Doppelschneckenextruder bei einer Massetemperatur von 520 K homogenisiert und zu Prüfkörpern verspritzt.

Die Zugfestigkeit der Kombination beträgt 48 N/mm^2 , der relative Schlagzähigkeitswert liegt bei 7,5.

Beispiel 3

75 Teile eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers nach Beispiel 1 werden mit 25 Teilen eines Batchs aus 92 Teilen eines durch Umsetzung mit alkoholischen Metallalkoholaten modifizierten Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Ausgangs-Vinylazetatgehalt 32 Masse-%, Schmelzindex 5 g/10 Min. bei 463 K, Verseifungsgrad 3 %, bezogen auf den ursprünglichen Vinylazetatgehalt) und 8 Teilen eines Propylen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren (50 : 50) nach Beispiel 2 homogenisiert und zu Prüfkörpern verarbeitet. Die Festigkeit der Kombination beträgt 45 N/mm^2 , der relative Schlagzähigkeitswert liegt bei 5.

Erfindungsanspruch

1. Schlagzähe Polymerkombinationen hoher Festigkeit aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren, Elastomeren, Vernetzern und Zusatzstoffen wie Stabilisatoren und Gleitmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen 60 bis 95 %, vorzugsweise 70 bis 85 %, eines Norbornen-Ethylen-Kopolymers; 2,5 bis 40 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, eines durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierten vinylesterhaltigen Olefinkopolymers und 0,05 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 6 %, eines maleinsäureanhydridhaltigen Kopolymers, Terpolymers oder Pfropfkopolymers sowie gegebenenfalls an sich bekannte Zusätze enthalten.
2. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als modifiziertes vinylesterhaltiges Olefinkopolymer ein modifiziertes Ethylen-Vinylazetat-Kopolymer eingesetzt wird.
3. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Umsetzung mit alkoholhaltigen Metallalkoholaten modifizierte Ethylen-Vinylazetat-Kopolymer einen Schmelzindex von 0,5 bis 50 g/10 Min. bei 463 K und einen Ausgangsvinylazetatgehalt von 25 bis 65 Masse-% besitzt, wobei 2 bis 35 % der im Ausgangspolymer enthaltenen Vinylazetateinheiten durch Hydroxidgruppen substituiert sind.
4. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere Kopolymere des Maleinsäureanhydrids mit C₂-bis C₂₄-Olefinen und einem Maleinsäureanhydridgehalt von 50 bis 60 Mol% eingesetzt werden.

5. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere Kopolymere des Maleinsäureanhydrids mit Styren bzw. alpha-Methylstyren, die einen Maleinsäureanhydridgehalt von 15 bis 50 Mol%, vorzugsweise von 25 bis 50 Mol%, aufweisen, eingesetzt werden.
6. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als maleinsäureanhydridhaltige Kopolymere⁺ des Maleinsäureanhydrids mit Akrylsäureestern, die 4 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten, eingesetzt werden, wobei der Maleinsäureanhydridgehalt des Kopolymers 5 bis 50 Mol% beträgt. ⁺Kopolymere
7. Schlagzähe Polymerkombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Norbornen-Ethylen-Kopolymer 50 bis 70 Mol% Norbornen und 30 bis 50 Mol% Ethylen enthält.