



(10) **DE 10 2008 019 804 B4** 2019.11.14

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 019 804.8**

(22) Anmeldetag: **15.04.2008**

(43) Offenlegungstag: **22.10.2009**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.11.2019**

(51) Int Cl.: **C08F 263/04** (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

C09J 131/04 (2006.01)

C09D 131/04 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

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

(73) Patentinhaber:
BYK-Chemie GmbH, 46483 Wesel, DE

(74) Vertreter:
**Sperling, Fischer & Heyner Patentanwälte, 39108
Magdeburg, DE**

(72) Erfinder:
**Besser, Klaus, Dipl.-Ing. (FH), 06193 Göttschetal,
DE; Gerecke, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 06122
Halle, DE; Häußler, Lutz, Dipl.-Chem. Dr., 06108**

**Halle, DE; Rapphel, Inno, Dipl.-Chem. Dr., 06120
Halle, DE; Leitner, Bianca, Dipl.-Ing., 06258
Schkopau, DE; Meinicke, Steffen, Dipl.-Chem.,
06217 Merseburg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	195 02 206	A1
DE	196 29 429	A1
WO	02/ 093 157	A2

(54) Bezeichnung: **Funktionalisierte Ethylenpolymere mit hohem Haftvermögen und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Funktionalisierte Ethylenpolymere, dadurch gekennzeichnet, dass 100 Masseteile eines mittels Festphasenpfpfung funktionalisierten Ethylen(co)polymers mit einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 10 Masse-%, dem zwischen 0,1 und 40 Masseteile eines Funktionsmonomers oder einer mindestens ein Funktionsmonomer enthaltenden Monomermischung und 0,01 bis 10 Masseteile eines freie Radikale bildenden Initiators oder Initiatorgemischs mit einer Einstunden-Halbwertszeittemperatur $T_{HW/1h}$ zwischen 50 und 200 °C zugemischt worden sind, sowie 20 bis 4000 Masseteile eines unmodifizierten Polyethylen (PE) und/oder LLDPE bzw. POE und/oder Ethylencopolymers mit einem einpolymerisierten Vinylacetat (VAc)-Anteil ≥ 40 Masse-% oder (Meth)Acrylsäure(ester)-Anteil ≥ 15 Masse-% in den Einzug eines Reaktionsextruders kontinuierlich zugeführt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 250 °C umgesetzt und am Reaktorende das pfpmodifizierte Ethylen(co)polymer mit einem Funktionalisierungsgrad zwischen 0,05 und 10 Masse-% kontinuierlich ausgegossen worden ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft funktionalisierte Ethylenpolymere mit hohem Haftvermögen auf Basis der Pfropfung von funktionelle Gruppen besitzenden Monomeren auf Rückgratpolymere, ausgewählt unter Ethylenhomo- und -copolymeren mit einpolymerisierten C₃- bis C₈-Olefinen oder Vinylestern einer C₂- bis C₃-Alkancarbonsäure oder C₁- bis C₁₈-Alkylestern einer C₃- bis C₄-Alkencarbonsäure, sowie das Verfahren ihrer Herstellung.

[0002] Es ist bekannt, Ethylenhomo- und -copolymere zwecks Verbesserung ihrer Verträglichkeit besonders gegenüber polaren Kunststoffen, Füll- und Verstärkungsmaterialien oder für die Verwendung als Beschichtungsmaterial auf unterschiedlichen Oberflächen, in Laminaten, Mehrschichtverbunden und für andere Einsatzgebiete durch „Aufbringen“ hydrophiler Gruppen, insbesondere mittels Pfropfen von Monomeren, die Carboxy- bzw. Säureanhydrid-, Hydroxy-, Epoxy-, Amino-, Silan- oder andere funktionelle Gruppen besitzen, auf die als Rückgrat (Pfropfsubstrat) fungierende Ethylen(co)polymerkette, zu funktionalisieren.

[0003] Zu den häufig verwendeten Verträglichkeits- bzw. Haftvermittlern gehören carboxylierte (maleinierte) Ethylenpolymere auf Basis von Polyethylenen mit hoher Dichte (HDPE), verzweigten Polyethylenen mit niedriger Dichte (LDPE) oder linearen Ethylencopolymeren mit einpolymerisierten C₃- bis C₁₂-Olefineinheiten, entweder mit einem niedrigen Anteil unterhalb 15 Masse-% (LLDPE) oder mit höherem Anteil oberhalb 15 Masse-% (POE), insbesondere Ethylen/Octen-Copolymeren (EOC), sowie - außer Propylenhomopolymer (HPP) - auch geringere Anteile an Ethyleneinheiten enthaltenden Random-Propylen/Ethylen-Copolymeren (RCP) oder heterophasigen Propylen/Ethylen-Blockcopolymeren (HCP), die zwecks ihrer Funktionalisierung ausschließlich durch Schmelzpfropfung - vorzugsweise unter Verwendung von MSA als Pfropfagens - hergestellt (WO 01/ 92357 A1, WO 98/42760 A1; US 5.346.963, US 6.384.139 B1, US 6.331.592 B1, US 6.884.850 B1; DE 198 41 303 A1, EP 0659784 B1) und als Klebmittel in verschiedenen Einsatzgebieten verwendet werden (EP 0696303 B1, EP 0754731 B1, EP 0878510 B1).

[0004] Neben den funktionalisierbaren Ethylenhomopolymeren (HDPE, LDPE) spielen besonders die aus Ethylen und α,β -ungesättigten C₃-bis C₈-Olefinen, insbesondere LLDPE und POE, oder α,β -ungesättigten Carbonsäureestern hergestellten Copolymerisate, insbesondere Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) und Ethylen/Acrylsäureester- (EAE) bzw. Methacrylsäure(ester)-Copolymere (EMAA) mit einem Anteil zwischen 5 und 50 Masse-% an einpolymerisiertem(n) Vinylacetat (VAc) oder C₁- bis C₈-Alkylester(n) der (Meth)Acrylsäure oder der Methacrylsäure selbst eine wichtige Rolle. Für ihre Funktionalisierung, insbesondere Carboxylierung bzw. Maleinierung, sind verschiedene radikalische Pfropfpolymerisationsverfahren bekannt.

[0005] Durch Pfropfung in organischer Lösung bei Temperaturen < 100 °C von α,β -olefinisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren sowie ihren Anhydriden, wie z. B. (Meth)Acrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure(anhydrid) und besonders Maleinsäureanhydrid (MSA), auf EVA-Pfropfsubstrate mit Vinylacetatgehalten zwischen 5 und 45 Masse-% werden carboxylierte Copolymere mit erhöhtem Haftvermögen erhalten (DE-OS 2329780, DE-AS 2023154).

[0006] Der Nachteil einer solchen Technologie ist ihre Unwirtschaftlichkeit, insbesondere auf Grund des erforderlichen Einsatzes großer Mengen an Lösungsmittel, welches nach erfolgter Pfropffunktionalisierung abgetrennt und unter erheblichem Aufwand in gereinigter Form zurückgewonnen werden muss, sowie der langen Reaktionszeiten und der aufwendigen Reinigung des Reaktionsproduktes.

[0007] Als Alternativverfahren für die Funktionalisierung von EVA und EAE bzw. EMAA wird die Suspensions- (EP 0554058 B1) und besonders die Schmelzpfropfung kommerziell genutzt, speziell die zumeist in einem Extruder durchgeführte reaktive Maleinierung (EP 0266994 A2, EP 0647246 B1; DE-OS 2342486, DE-OS 2454002), wobei als Pfropfsubstrate bevorzugt Ethylencopolymere mit einem Anteil < 50 Masse-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Masse-%, an einpolymerisierten Vinylacetat- (VAc) oder Methylacrylat- (MA), Ethylacrylat- (EA), n-Butylacrylat- (BA) und Methacrylsäure-(ester)einheiten (MAA), eingesetzt werden.

[0008] Ebenso werden die als Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler (Kompatibilisatoren) eingesetzten funktionalisierten Ethylenhomopolymere und Ethylen/C₃- bis C₈-Olefin-Copolymere, einschließlich ihrer Compounds untereinander und Blends, die als Komponente Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) oder Ethylen/Propylen/(nicht konjugiertes)Dien-Terpolymere (EPDM) enthalten, zumeist mittels Schmelzpfropfung hergestellt (US 4.174.358, EP 0050471, EP 0180302 A2, EP 0235876 B1, EP 0266221 B1, EP 0287140 B1, EP 0403109 A2, WO 91/18053; US 4.684.576, US 4.762.890, US 4.927.888, US 5.021.510; EP 0581360 B1, EP 0792893 A2, EP 0696303 B1, EP 0878510 B1).

[0009] Für die Pfropffunktionalisierung in der Polymerfestphase sind sowohl Ethylenhomo-(WO 95/16718 A1, DE 4123972 A1) als auch Ethylencopolymere mit einpolymerisierten Vinylacetat- (VAc) oder Acrylat- (AE) bzw. Methacrylsäure(ester)einheiten (MAA) als Pfropfsubstrate geeignet (DE-OS 2342486; DD 300977 A7, DE 4342605 A1).

[0010] Die bekannten Verfahren der Pfropffunktionalisierung von Polyethylenen (PE), einschließlich LLDPE und POE, sowie der Vinylester- oder (Meth)Acrylsäure(ester)einheiten enthaltenden Ethylencopolymere, insbesondere die kommerziellen Schmelze- und Festphasen-Pfropftechnologien, sind im Allgemeinen nicht geeignet für EVA oder EAE bzw. EMAA mit VAc- oder AE- bzw. MAA-Anteilen ≥ 40 Masse-%.

[0011] Während unter Schmelzebedingungen mit zunehmendem VAc- oder AE- bzw. MAA-Anteil das Vernetzungsverhalten des jeweiligen Ethylencopolymers steigt, wodurch seine Funktionalisierbarkeit und damit Haftung deutlich verschlechtert wird, sind der Funktionalisierung in der Festphase bezüglich Aufrechterhaltung der technologisch benötigten fluiden Festphase Grenzen gesetzt (DD 300977 A7, DE 4342605 A1).

[0012] Für eine Reihe spezieller Verwendungen wird hochvinylacetathaltiges EVA mit > 50 Masse-% VAc (VAE) eingesetzt, das beispielsweise in unmodifizierter Form, d. h. ohne zusätzlichen Pfropffunktionalisierungsschritt, zwar mit PVC verträglich ist (DE 2927088 C2; K. Adler und K.-P. Paul, Kunststoffe 70 (1980) 7, S. 411-418), aber gegenüber technischen Kunststoffen wie Polyamiden und Polyestern (PET, PBT, PC) bzw. auf Metallen und anderen Oberflächen auf Grund des Fehlens reaktiver „anbindungsfähiger“ Gruppen nur eine sehr geringe Verträglichkeit bzw. Haftfestigkeit besitzt. Das Gleiche trifft auf Ethylen/(Meth)Acrylat-Copolymere (EMA, EEA, EBA) zu.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin - unter Vermeidung der genannten Nachteile - durch Pfropfen eines Funktionsmonomers oder Funktionsmonomergemischs auf Ethylenhomo- und -copolymeren mit ≤ 20 Masse-% einpolymerisierten C_4 - bis C_8 -Olefinen oder Einheiten eines Vinylesters einer C_2 - bis C_3 -Alkylcarbonsäure oder eines C_1 - bis C_{18} -Alkylesters einer C_3 - bis C_4 -Alkylcarbonsäure erhaltene funktionalisierte Ethylenpolymere mit hoher Haftfestigkeit zur Verfügung zu stellen.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind funktionalisierte Ethylenpolymere, wonach 100 Masseteile eines mittels Festphasenpfropfung funktionalisierten Ethylen-(co)polymers mit einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 10 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Masse-%, dem zwischen 0,1 und 40 Masseteile eines Funktionsmonomers, vorzugsweise eines Carboxylmonomers, oder einer mindestens ein Funktionsmonomer, vorzugsweise ein Carboxylmonomer, enthaltenden Monomermischung und 0,01 bis 10 Masseteile eines freie Radikale bildenden Initiators oder Initiatorgemischs mit einer Einstunden-Halbwertszeittemperatur $T_{HW/1h}$ zwischen 50 und 200 °C zugemischt worden sind, sowie 20 bis 4000 Masseteile eines unmodifizierten Polyethylens (PE) und/oder LLDPE bzw. POE und/oder Ethylencopolymers mit einem einpolymerisierten VAc-Anteil ≥ 40 Masse-% oder (Meth)Acrylsäure(ester)-Anteil ≥ 15 Masse-% in den Einzug eines Reaktionsextruders kontinuierlich zugeführt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 250 °C umgesetzt und am Reaktorende das pfropfmodifizierte Ethylen(co)polymer mit einem Funktionalisierungsgrad zwischen 0,05 und 10 Masse-%, vorzugsweise einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 3 Masse-%, kontinuierlich ausgetragen worden ist.

[0015] Als funktionalisierbare Rückgratpolymere (Pfropfsubstrate) können die mittels verschiedener Herstellungsverfahren, insbesondere Hochdruckmasse- oder Lösungs- oder Emulsions- oder anderer Polymerisationstechnologien, erhaltenen Ethylenhomopolymere, vorzugsweise verzweigten Polyethylene mit niedriger Dichte zwischen 0,910 und 0,940 g/cm³ (LDPE) oder linearen Polyethylene mit hoher Dichte zwischen 0,940 und 0,965 g/cm³ (HDPE), Ethylencopolymere mit unterschiedlichen Anteilen an einpolymerisierten C_4 - bis C_{12} -Olefinen, vorzugsweise linearen Ethylen/ < 15 Masse-% C_3 - bis C_8 -Olefin-Copolymere (LLDPE) oder linearen Ethylen/15-20 Masse-% C_3 -bis C_8 -Olefin-Copolymere (POE) mit niedriger Dichte $< 0,940$ g/cm³, oder einpolymerisierten Vinylestern, vorzugsweise 5-80 Masse-% Vinylacetat (EVA, VAE), oder (Meth)Acrylsäure(estern), vorzugsweise 5-50 Masse-% Methyl- oder Ethyl- oder Butylacrylat (EMA, EEA, EBA), eingesetzt werden.

[0016] Im Unterschied zu den bekanntlich bei hohem Druck und hoher Temperatur mittels radikalischer Initiatoren hergestellten LDPE werden HDPE und LLDPE im Allgemeinen mittels bekannter Technologien der koordinativen Katalyse unter Verwendung der Katalysatoren des Ziegler- bzw. Ziegler-Natta- oder Phillips-Typs erzeugt.

[0017] Die Eigenschaften von EVA (VAc < 50 Masse-%) und VAE (VAc ≥ 50 Masse-%) oder Ethylen/Acrylsäureester-Copolymeren (EAE) bzw. Ethylen/Methacrylsäure(ester)-Copolymeren (EMAA) werden wesentlich

durch den vom spezifischen Herstellungsverfahren abhängigen Anteil an VAc- oder (Meth)Acrylsäure(ester) einheiten ((M)AE) bestimmt. So entstehen mit steigendem Einbau von VAc oder von (M)AE immer mehr Kurzkettenverzweigungen, die im Vergleich zum Homo-Polyethylen (PE) eine Erhöhung der amorphen Anteile bewirken.

[0018] Als Funktionsmonomere können α,β -ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens einer Hydroxy- und/oder Epoxy- und/oder Amino- und/oder Silan- und/oder Carboxy- bzw. Säureanhydrid- und/oder einer anderen funktionellen Gruppe, allein oder als Mischung mit einem Comonomer aus der Gruppe der Vinylaromate, vorzugsweise Styrol, und/ oder der C₁- bis C₁₂-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Butylacrylat oder Methylmethacrylat, entsprechend Zusammensetzungen 99-20 Masse-% Funktionsmonomer(e) und 1-80 Masse-% Comonomer(e), eingesetzt werden.

[0019] Bevorzugt verwendbare Funktionsmonomere sind α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride (Carboxylmonomere), insbesondere Maleinsäureanhydrid (MSA) und/oder Acrylsäure (AS), allein oder als Mischung entsprechend Zusammensetzungen 30-90 Masse-% MSA und/oder AS und 10-70 Masse-% Styrol.

[0020] Die radikalisch initiierte Pfropfung wird zwecks Erreichung ausreichender Carboxylierungsgrade sowie gleichmäßiger Pfropfung unter Verwendung eines freie Radikale bildenden Initiators oder gegebenenfalls einer aus mindestens zwei verschiedenen Initiatoren bestehenden Mischung auf Basis organischer Peroxide und/oder Azoverbindungen mit Halbwertszeittemperaturen nach einer Stunde $T_{HW/1h}$ zwischen 50 und 200 °C bzw. nach einer Minute $T_{HW/1min}$ zwischen 85 und 250 °C (gemessen in 0,1 molarer Monochlorbenzol-Lösung), in einer auf die gesamte Ethylenpolymer-Pfropfsubstratmenge bezogenen Konzentration zwischen 0,001 und 5 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 2 Masse-%, durchgeführt.

[0021] Ausgewählte Beispiele für verwendbare Initiatoren (Radikalbildner) sind Dialkylperoxidcarbonate mit einer Einstunden-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 55 und 66 °C, vorzugsweise Diisopropylperoxidcarbonat (DIPPOC) mit $T_{HW/1h}$ von 56 °C und Dicetylperoxidcarbonat (DCPOC) mit $T_{HW/1h}$ von 65 °C, Dilaurylperoxid (DLPO) mit $T_{HW/1h}$ von 80 °C, Dibenzoylperoxid (DBPO) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-isobutyrat (TBPIB) mit $T_{HW/1h}$ von 98 °C, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan (DTBPC) mit $T_{HW/1h}$ von 113 °C, tert.-Butylperbenzoat (TBPB) mit $T_{HW/1h}$ von 122 °C, Dicumylperoxid (DCP) mit $T_{HW/1h}$ von 132 °C, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan (DHBP) mit $T_{HW/1h}$ von 134 °C, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-(3) (DYBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C, Di-tert.-butylperoxid (TBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C, Cumolhydroperoxid (CHP) mit $T_{HW/1h}$ von 166 °C und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) mit $T_{HW/1h}$ von 185 °C sowie von den Azoverbindungen besonders 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril) (ABVN) mit $T_{HW/1h}$ von 68 °C, 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) mit $T_{HW/1h}$ von 82 °C und 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) (AMBN) mit $T_{HW/1h}$ von 84 °C.

[0022] Die bevorzugt angewandten Monomer/Radikalbildner-Masseverhältnisse liegen zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 50.

[0023] Der konkrete Einsatz des Radikalbildners, d. h. die Wahl in Bezug auf seine chemische Struktur (auch unter Berücksichtigung möglicher Zerfallsprodukte sowie toxischer und Geruchsbelästigung), Halbwertszeiten und Konzentration, wird mit den jeweils aktuellen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperaturen und -zeiten, Monomerart und -konzentration), der Art/Technologie der Monomerzugabe (batch-, semibatch- oder kontinuierliche Fahrweise), den möglichen Zusätzen an Additiven, insbesondere Wärme-, UV-Stabilisatoren, Antioxydantien, Füll-, Verstärkungs-, Flammschutzmittel u. a., abgestimmt.

[0024] Als Stabilisationsmittel sind die für Polyolefine bekannten Substanzen, insbesondere primären Antioxydantien auf Basis sterisch gehinderter Phenolverbindungen, in einer auf 100 Masseteile Gesamtpolymer bezogenen Menge von 0,01 bis 5 Masseteilen, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Masseteilen, einsetzbar. Auch Kombinationen aus jeweils mindestens einem primären und einem sekundären Antioxydantien, wie z. B. Systeme aus einer sterisch gehinderten Phenol- und einer Phosphitverbindung, können eingesetzt werden.

[0025] Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Ethylenpolymere, wonach 100 Masseteile eines mittels Festphasenpfropfung funktionalisierten Ethylen(co)polymers mit einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 10 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Masse-%, dem zwischen 0,1 und 40 Masseteile eines Funktionsmonomers, vorzugsweise eines Carboxylmonomers, oder einer mindestens ein Funktionsmonomer, vorzugsweise ein Carboxylmonomer, enthaltenden Monomermischung und 0,01 bis 10 Masseteile eines freie Radikale bildenden Initiators oder Initiatorgemischs mit $T_{HW/1h}$ zwischen

50 und 200 °C zugemischt worden sind, sowie 20 bis 4000 Masseteile eines unmodifizierten Polyethylens (PE) und/oder LLDPE bzw. POE und/oder Ethylencopolymers mit einem einpolymerisierten VAc-Anteil ≥ 40 Masse-% oder (Meth)Acrylsäure(ester)-Anteil ≥ 15 Masse-% in den Einzug eines Reaktionsextruders kontinuierlich zugeführt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 250 °C umgesetzt und am Reaktorende das pfpfropfmodifizierte Ethylen(co)polymer mit einem Funktionalisierungsgrad zwischen 0,05 und 10 Masse-%, vorzugsweise einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 3 Masse-%, kontinuierlich ausgetragen wird.

[0026] Die pfpfropfmodifizierten Ethylen(co)polymere können als direkt haftende Schicht oder Haftvermittler(HV) bzw. Kompatibilisator in Zusammensetzungen auf Basis kommerziell verwendbarer Polyamide (PA), insbesondere PA 6, PA 6.6, PA 12 und andere, oder verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

[0027] So sind Zusammensetzungen auf Basis von 30-70 Masse-% PA und 70-30 Masse-% carboxyliertem EVA (50-70 Masse-% VAc) als weichmacher- und lösungsmittelfreie flexible Formmassen für anspruchsvolle Anwendungen einsetzbar.

[0028] Spezielle Verwendungen betreffen Spezialkabelisolationsmaterialien auf Basis von vorzugsweise mittels Aluminium- oder Magnesiumhydroxid flammfest ausgerüsteten Polyamid (z.B. PA 12)/EVA (50-70 Masse-% VAc)-Composites, den Einsatz in (Heißschmelz-)Kleber-Zusammensetzungen für verschiedene Unterlagen, insbesondere auf/zwischen metallischen Oberflächen, und als medien-, insbesondere öl- und kraftstoffbeständige (Zwischen)Schicht in unterschiedlichen Mehrschichtverbunden oder als Haftschicht zwischen einer Polyester (PET)- und einer Ethylencopolymer (vorzugsweise EVOH)-Barrierschicht, sowie generell als Schlagzähmodifikator für unterschiedliche Thermoplaste.

[0029] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele 1 bis 4

[0030] Über eine Dosierwaage werden mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 4,0 Masseteilen pro Stunde (MT/h) in den Einzug eines Doppelschneckenkneters des Typs DSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer (L = 42 D; Temperaturprofil: 180/190/200/205/210/ 210/210/200 °C; Schneckendrehzahl: 300 U/min, Stranggranulierung) ein in der Festphase maleiniertes EVA mit einem gebundenen MSA-Anteil (Pfpfropfgrad PG) von 2,1 Ma.-% und einem MFR (190 °C/21,6 kg) von 25 g/10 min, in dispergierter Form 6,7 Masseteile MSA und 2,7 Masseteile DHBP auf 100 Masseteile maleiniertes EVA enthaltend, in Pulverform zugeführt. Gleichzeitig werden über eine zweite Waage 12 MT/h granulares EVA-45 oder EVA-60 oder EVA-70 zudosiert.

[0031] Der aus der Extruderdüse mit einer Temperatur T_M von 210 °C und einer durchschnittlichen Verweilzeit zwischen 0,6 und 3 min austretende Produktstrang wird mittels Unterwassergranulierung (UWG) abgeschlagen.

[0032] Nach Trocknung des Granulates werden die in Tabelle 1 angegebenen Kennwerte ermittelt:

- für Beispiel 1 mit 12 MT/h granulearem EVA-45 (VAc-Gehalt = 45 Masse-%, MFR (190 °C/2,16 kg) = 4 g/10 min bzw. MFR (190 °C/10 kg) = 48 g/10 min)
- für Beispiel 2 mit 12 MT/h granulearem EVA-60 (VAc-Gehalt = 60 Masse-%, MFR (190 °C/2,16 kg) = 3,2 g/10 min bzw. MFR (190 °C/10 kg) = 40 g/10 min)
- und für Beispiel 3 mit 12 MT/h granulearem EVA-70 (VAc-Gehalt = 70 Masse-%, MFR (190 °C/2,16 kg) = 3,5 g/10 min bzw. MFR (190 °C/10 kg) = 21 g/10 min).
- Gemäß Beispiel 4 werden 12 MT/h granulares EVA-60 über Waage 2 bei gleichzeitiger Zuführung von 4 MT/h eines in der Festphase mittels Acrylsäure carboxylierten EVA mit einem Carboxylierungsgrad von 2,3 Ma.-% und einem MFR (190 °C/ 21,6 kg) von 12 g/10 m, in dispergierter Form 6,7 MT MSA und 1,78 MT DHBP auf 100 MT carboxyliertes EVA enthaltend, über Waage 1 in Pulverform in den Extrudereinzug dosiert und die kontinuierliche reaktive Extrusion durchgeführt.

Beispiele 5 bis 11

[0033] Während es durch den Einsatz von in der Festphase vorgepfropftem EVA mit einem Carboxylierungs- bzw. Maleinierungsgrad ≥ 2 Masse-% gelingt, EVA mit hohem VAc-Gehalt (von 45 bis ca. 80 Masse-% VAc) überhaupt unter Erhalt von Pfpfropfgraden von ca. 1 Masse-% zu carboxylieren, sind auf Basis von PE, ein-

schließlich LLDPE, sowie von E(M)AE unter Verwendung entsprechend in der Festphase vorgepfropftem EMA, EEA bzw. EBA mittels reaktiver Extrusion hohe Ppropfgrade > 1 Masse-% erreichbar.

[0034] Bei Zufuhr von 12 MT/h eines in der Festphase maleinierten LLDPE mit einem PG von 1,1 Ma.-% und einem MFR (190 °C/21,6 kg) von 10 g/10 min über Waage 1, dem die für die Schmelzefropfung erforderlichen Funktionsmonomer- und Initiatoranteile (MSA und DHBP) eingemischt worden sind, werden nachfolgende unmodifizierte Polyethylen-Granulate über Waage 2 mit 4 MT/h in den Einzug eines Doppelschneckenkneters des Typs ZE 50 der Firma Berstorff (Temperaturprofil: 45/170/180/190/190/200/200/200/195/200/210/230 °C; Schneckendrehzahl: 200-250 U/min) zugeführt:

- LLDPE mit einem MFR(190 °C/2,16 kg) von 47 g/10 min (Beispiel 5),
- LLDPE mit einem MFR(190 °C/2,16 kg) von 52 g/10 min (Beispiel 6) und
- LDPE mit einem MFR(190 °C/2,16 kg) von 25 g/10 min (Beispiel 7).

[0035] Unter Verwendung von in der Festphase vorgepfropftem maleinierten EMA (PG = 0,71 Ma.-%, MFR (190 °C/21,6 kg) = 3,2 g/10 min) und maleinierten EBA (PG = 0,93 Ma.-%, MFR (190 °C/21,6 kg) = 24 g/10 min) in Pulverform werden - nach Einmischen der für die Schmelzefunktionalisierung erforderlichen Monomer- und Initiatoranteile - mit einem Durchsatz von 5 MT/h sowie der separaten Zufuhr von 15 MT/h unmodifiziertem EMA-20- oder EBA-17- bzw. EBA-30-Granulat in den Einzug eines Doppelschneckenkneters des Typs DSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer (L = 42D; Temperaturprofil: 175/180/180/190/190/190/200/200 °C; Schneckendrehzahl: 200 U/min, Stranggranulierung) hoch maleinierte Produkte mittels reaktiver Extrusion hergestellt (Beispiele 8 und 9).

[0036] Unter Verwendung des in den Beispielen 5-7 verwendeten in der Festphase ppropffunktionalisierten LLDPE ist die Schmelzemaleinierung von EBA durchgeführt worden (Beispiele 10 und 11).

[0037] In Tabelle 1 sind für o. a. Beispiele außer den Schmelzefropfangaben die ermittelten Kennwerte aufgeführt:

Spalte 1:	Beispiel-Nummer (Beisp.-Nr.)
Spalte 2:	Anteil an eingesetztem Festphasenppropfprodukt, in Ma.-%
Spalte 3:	Anteil und Art des über Waage 2 zugeführten (unmodifizierten) Ethylenpolymers, in Ma.-%
Spalte 4:	Konzentration des zugeführten Monomers (in dispergierter Form mit dem Festphasenppropfprodukt) über Waage 1, in [Ma.-%], bezogen auf gesamte Ppropfproduktmasse
Spalte 5:	Konzentration des zugeführten Initiators (in dispergierter Form mit dem Festphasenppropfprodukt) über Waage 1, in [Ma.-%]
Spalte 6:	Schmelzvolumenrate MVR (190 °C/21,6 kg), in [cm ³ /10 min]
Spalte 7:	Maleinierungsgrad (gepfropfter Anteil Carbonsäure, PG) in [Ma.-%]
Spalte 8:	Schälfestigkeit (peel strength), in [N/m]

[0038] Der chemisch gebundene (gepfropfte) Anteil an MSA, d. h. der Ppropfgrad PG (auch als Carboxylierungs- oder bei MSA als Maleinierungsgrad bezeichnet) ist mittels Rücktitration der durch den Anteil an Carbonsäure (MSA oder auch AS) nicht neutralisierten Kalilauge, bestimmt worden, indem der in siedendem Methanol erhaltene Rückstand einer 2 g-Produktprobe sechs Stunden mit einer Mischung aus 100 ml wasser-gesättigtem Xylol und 20 ml 0,1-molarer methanolischer KOH bei 80 °C behandelt und nach Zugabe einiger Tropfen einer 1 %-igen methanolischen Phenolphthalein-Lösung mit 0,1-molarer HCl titriert worden ist.

[0039] Die Schmelzvolumenraten MVR [cm³/10 min] sind nach ISO 1133 ermittelt worden.

[0040] Des Weiteren ist die Haftfestigkeit für eine Reihe von Beispielen in Form einer modifizierten Schälfestigkeit (peel strength) der als Haftvermittler (HV) verwendeten funktionalisierten Ethylenpolymere, eine für die Bewertung der erfindungsgemäßen Polymersysteme wesentliche Eigenschaft, bestimmt worden.

[0041] Als Haftfestigkeits-Kennwert ist die in einer Material-Prüfmaschine TC-FR010TH.A5V der Firma Zwick GmbH & Co. an eingespannten Proben aus Aluminiumblechstreifen/ 0,3 mm HV-Klebefolie/Aluminiumblech-

streifen-Verbunden (Al/HV/Al) mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min ermittelte Schälfestigkeit verwendet worden.

[0042] Dazu werden die granularen carboxylierten Ethylenpolymerprodukte nach ihrer Trocknung zu 0,3 mm dicken Folien extrudiert, in Streifen mit einer Länge von 80 mm und einer Breite von 40 mm geschnitten und zwischen zwei Al-Streifen mit gleicher Dimension gelegt. Anschließend erfolgt in einem Wärmeschrank bei 180 °C eine Temperung der Al/HV/Al-Verbunde, die daraufhin nach verschiedenen Lagerzeiten im Wärmeschrank ohne zusätzliche Gewichtsauflage und Druck vermessen werden.

[0043] Die Messung wird nach einer Lagerzeit von 8 min an den jeweils in drei geschnittenen (13,3 × 80)mm-Al/HV/Al-Probestreifen durchgeführt. Die in Tabelle 1 angegebenen Schälfestigkeiten sind die aus jeweils vier Al/HV/Al-Verbunden für ein getestetes Klebmittel erhaltenen Durchschnittswerte.

[0044] Zum Vergleich sind in Tabelle 1 - ohne Vorlage eines in der Festphase gepfropften Olefinpolymers - die rein in der Schmelze hergestellten pfpfocarboxylierten Ethylenpolymere mit angeführt (Beispiele Vgl. 1 bis Vgl. 11).

Tabelle 1

Beisp.	Rezeptur für Pfpfocarboxylierung				Kennwerte		
Nr.	Festphasenprodukt [Ma. %]	EthylenPolymer [Ma. %]	Mon. [Ma. %]	Initiator [Ma. %]	MVR 190°C/21, 6kg [cm ³ /10min]	PG [%]	Schälfestigk. [N/m]
1	22,85 EVA-g-MA	75 EVA-45	1,54 MSA	0,61 DH-BP	5 (190/21)	0,92	5,3
Vgl. 1		97,5 EVA-45	1,75 MSA	0,75 DH-BP	n. m. vernetzt	0,65	3,0
2	22,85 EVA-g-MA	75 EVA-60	1,54 MSA	0,61 DH-BP	22 (190/21)	1,0	5,9
Vgl.2	-	97,5 EVA-60	1,75 MSA	0,75 DH-BP	n. m. vernetzt	0,71	3,5
3	22,85 EVA-g-MA	75 EVA-70	1,54 MSA	0,61 DH-BP	21 (190/21)	0,95	6,3
Vgl.3	-	97,9 EVA-70	1,75 MSA	0,75 DH-BP	n. m. vernetzt	0,68	3,6
4	23,05 EVA-g-AS	75 EVA-70	1,54 MSA	0,41 DH-BP	54 (190/21)	1,25	6,1
Vgl.4	-	97,75 EVA-70	1,75 MSA	0,5 DH-BP	n. m. vernetzt	0,65	3,3
5	71,32 LLDPE-g-MA	25 LLDPE-47	2,4MSA 1,2 S	0,08 DH-BP	32 (190/5)	1,32	5,2
Vgl.5	-	95,1 LL-DPE-47	3,2MSA 1,6 S	0,1 DH-BP	n. m. vernetzt	0,85	3,0
6	72,52 LLDPE-g-MA	25 LLDPE-52	2,4 MSA	0,08 DH-BP	16 (190/5)	1,44	
Vgl.6	-	96,7 LL-DPE-52	3,2 MSA	0,1 DH-BP	n. m. vernetzt	0,95	
7	72,52 LLDPE-g-MA	25 LDPE-25	2,4 MSA	0,08 DH-BP	6 (190/21)	0,98	
Vgl.7	-	96,7 LDPE-25	3,2 MSA	0,1 DH-BP	n. m. vernetzt	0,76	
8	22,52 EMA-g-MA	75 EMA-20	2,4 MSA	0,08 DH-BP	25 (190/21)	0,96	5,4

Beisp.	Rezeptur für Pfropfcarboxylierung				Kennwerte		
Nr.	Festphasenprodukt [Ma. %]	EthylenPolymer [Ma. %]	Mon. [Ma. %]	Initiator [Ma. %]	MVR 190°C/21, 6kg [cm ³ /10min]	PG [%]	Schälfestigk. [N/m]
Vgl.8	-	96,7 EMA-20	3,2 MSA	0,1 DH-BP	n. m. vernetzt	0,85	3,8
9	22,35 EBA-g-MA	75 EBA-17	2,5 MSA	0,15 DH-BP	0,7 (190/21)	1,06	6,3
Vgl.9	-	96,6 EBA-17	3,2 MSA	0,2 DH-BP	n. m. vernetzt	0,85	4,1
10	22,35 LLDPE-g-MA	75 EBA-30	2,5 MSA	0,15 DH-BP	3(190/21)	1,19	
Vgl. 10	-	96,6 EBA-30	3,2 MSA	0,2 DH-BP	n. m. vernetzt	0,97	
11	11,175 LLDPE-g-MA	87,5 EBA-17	1,25 MSA	0,075 DHBP	7 (190/10)	0,82	
Vgl. 11	-	97,7 EBA-17	1,4 MSA	0,09 DH-BP	n. m. vernetzt	0,66	
n. m.: nicht messbar							

[0045] Im Unterschied zu den erfindungsgemäßen Beispielen sind in den Vergleichsbeispielen anstelle der eingesetzten Festphasenpfropfprodukt-Zusammensetzungen über Waage 1 das MSA und DHBP - eingemischt in einem Teil des jeweils verwendeten unmodifizierten Ethylenpolymers (so in Beisp.-Vgl.1: 1,75 Ma.-% MSA und 0,75 Ma.-% DHBP dispergiert in 22,5 Ma.-% EVA-45) - zusammen mit dem Hauptanteil an Ethylenpolymer über Waage 2 in den Extrudereinzug zugeführt worden

[0046] Wie der Vergleich der Pfropfprodukt-Kennwerte in der Gegenüberstellung mit den reinen Schmelzcarboxylierungsprodukten (Bspl. Vgl. 1 bis Vgl. 11 zeigt, zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten Ethylen(co)polymere durch hohe Haftfestigkeiten (Schälfestigkeiten) aus.

[0047] Darüber hinaus ist besonders hervorzuheben, dass die hohen Schälfestigkeiten dieser neuen Haftvermittler auch nach längerer Temperung erhalten bleiben. Dieses auf der erfindungsgemäßen Pfropffunktionalisierung basierende Ergebnis konnte nicht erwartet werden.

Patentansprüche

1. Funktionalisierte Ethylenpolymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass 100 Masseteile eines mittels Festphasenpfropfung funktionalisierten Ethylen(co)polymers mit einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 10 Masse-%, dem zwischen 0,1 und 40 Masseteile eines Funktionsmonomers oder einer mindestens ein Funktionsmonomer enthaltenden Monomermischung und 0,01 bis 10 Masseteile eines freie Radikale bildenden Initiators oder Initiatorgemischs mit einer Einstunden-Halbwertszeittemperatur $T_{HW/1h}$ zwischen 50 und 200 °C zugemischt worden sind, sowie 20 bis 4000 Masseteile eines unmodifizierten Polyethylens (PE) und/oder LLDPE bzw. POE und/oder Ethylencopolymers mit einem einpolymerisierten Vinylacetat (VAc)-Anteil ≥ 40 Masse-% oder (Meth)Acrylsäure(ester)-Anteil ≥ 15 Masse-% in den Einzug eines Reaktionsextruders kontinuierlich zugeführt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 250 °C umgesetzt und am Reaktorende das pfropfmodifizierte Ethylen(co)polymer mit einem Funktionalisierungsgrad zwischen 0,05 und 10 Masse-% kontinuierlich ausgetragen worden ist.

2. Funktionalisierte Ethylenpolymere nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als funktionalisierbare Rückgratpolymere (Pfropfsubstrate) verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte zwischen 0,910 und 0,940 g/cm³ (LDPE) oder lineare Polyethylene mit hoher Dichte zwischen 0,940 und 0,965 g/cm³ (HDPE) oder lineare Ethylen/< 15 Masse-% C₃- bis C₈-Olefin-Copolymere (LLDPE) oder Ethylen/15-20 Masse-% C₃- bis C₈-Olefin-Copolymere (POE) mit niedriger Dichte < 0,940 g/cm³ oder Ethylencopolymere mit einpolymerisierten 5-80. Masse-% Vinylacetat (EVA, VAE) oder 5-50 Masse-% Methyl- oder Ethyl- oder Butylacrylat (EMA, EEA, EBA) eingesetzt worden sind.

3. Funktionalisierte Ethylenpolymere nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Funktionsmonomere α,β -ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens einer Hydroxy- und/oder Epoxy- und/oder Amino- und/oder Silan- und/oder Carboxy- bzw. Säureanhydrid- und/oder einer anderen funktionellen Gruppe, allein oder als Mischung mit einem Comonomer aus der Gruppe der Vinylaromate und/oder der C₁- bis C₁₂-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure entsprechend Zusammensetzungen 99-20 Masse-% Funktionsmonomer(e) und 1-80 Masse-% Comonomer(e), eingesetzt worden sind.

4. Funktionalisierte Ethylenpolymere nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Funktionsmonomere α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride (Carboxylmonomere), vorzugsweise Maleinsäureanhydrid (MSA) und/oder Acrylsäure (AS), allein oder als Mischung entsprechend Zusammensetzungen 30-90 Masse-% MSA und/oder AS und 10-70 Masse-% Styrol, eingesetzt worden sind.

5. Funktionalisierte Ethylenpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Radikalbildner ausgewählt worden ist unter den Dialkylperoxidcarbonaten mit einer 1-Stunde-Halbwertszeittemperatur ($T_{HW/1h}$) zwischen 55 und 66 °C, Dilauroylperoxid (DLPO) mit $T_{HW/1h}$ von 80 °C, Dibenzoylperoxid (DBPO) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) mit $T_{HW/1h}$ von 91 °C, tert.-Butylperoxy-isobutyrat (TBPIB) mit $T_{HW/1h}$ von 98 °C, 1,1-Di-(tert.-butyl-peroxy)-cyclohexan (DT-BPC) mit $T_{HW/1h}$ von 113 °C, tert.-Butylperbenzoat (TBPB) mit $T_{HW/1h}$ von 122 °C, Dicumylperoxid (DCP) mit $T_{HW/1h}$ von 132 °C, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan (DHBP) mit $T_{HW/1h}$ von 134 °C, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-(3) (DYBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C, Di-tert.-butylperoxid (TBP) mit $T_{HW/1h}$ von 141 °C, Cumolhydroperoxid (CHP) mit $T_{HW/1h}$ von 166 °C und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) mit $T_{HW/1h}$ von 185 °C sowie unter 2,2'-Azo-bis(2,4-di-methylvaleronitril) (ABVN) mit $T_{HW/1h}$ von 68 °C, 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) mit $T_{HW/1h}$ von 82 °C und 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) (AMBN) mit $T_{HW/1h}$ von 84 °C.

6. Funktionalisierte Ethylenpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass Monomer/Radikalbildner-Masseverhältnisse zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 50, verwendet worden sind.

7. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Ethylenpolymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass 100 Masseeile eines mittels Festphasenpfropfung funktionalisierten Ethylen(co)polymers mit einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 10 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Masse-%, dem zwischen 0,1 und 40 Masseeile eines Funktionsmonomers, vorzugsweise eines Carboxylmonomers, oder einer mindestens ein Funktionsmonomer, vorzugsweise ein Carboxylmonomer, enthaltenden Monomermischung und 0,01 bis 10 Masseeile eines freie Radikale bildenden Initiators oder Initiatorgemischs mit $T_{HW/1h}$ zwischen 50 und 200 °C zugemischt worden sind, sowie 20 bis 4000 Masseeile eines unmodifizierten Polyethylens (PE) und/oder LLDPE bzw. POE und/oder Ethylencopolymers mit einem einpolymerisierten VAc-Anteil ≥ 40 Masse-% oder (Meth)Acrylsäure(ester)-Anteil ≥ 15 Masse-% in den Einzug eines Reaktionsextruders kontinuierlich zugeführt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 250 °C umgesetzt und am Reaktorende das pfropfmodifizierte Ethylen(co)polymer mit einem Funktionalisierungsgrad zwischen 0,05 und 10 Masse-%, vorzugsweise einem Carboxylierungsgrad zwischen 0,1 und 3 Masse-%, kontinuierlich ausgetragen wird.

8. Verwendung von funktionalisierten Ethylenpolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als direkt haftende Schicht oder Haftvermittler(HV) bzw. Kompatibilisator in Zusammensetzungen auf Basis von Polyamiden, vorzugsweise PA 6, PA 6.6 und PA 12, oder verschiedenen Kautschuken.

9. Verwendung von funktionalisierten Ethylenpolymeren nach Anspruch 8 in weichmacher- und lösungsmittelfreien flexiblen Zusammensetzungen auf Basis von 30-70 Masse-% Polyamid und 70-30 Masse-% carboxyliertem EVA (50-70 Masse-% VAc).

10. Verwendung von funktionalisierten Ethylenpolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Zusammensetzungen für Spezialkabelisolationsmaterialien auf Basis von mittels Aluminium- oder Magnesiumhydroxid flammfest ausgerüsteten Polyamid/EVA (50-70 Masse-% VAc)-Composites.

11. Verwendung von funktionalisierten Ethylenpolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in (Heißschmelz-)Kleber-Zusammensetzungen für verschiedene Unterlagen sowie als medien-, vorzugsweise öl- und kraftstoffbeständige (Zwischen)Schicht in unterschiedlichen Mehrschichtverbunden oder als Haftschicht zwischen einer Polyester (PET)- und einer Ethylencopolymer (EVOH)-Barrierschicht.

Es folgen keine Zeichnungen