



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 54 808 B4 2009.03.12**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 54 808.0**
 (22) Anmeldetag: **22.11.2002**
 (43) Offenlegungstag: **09.06.2004**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **12.03.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 9/04 (2006.01)**
C08K 3/34 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)

Innerhalb von drei 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:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
 e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

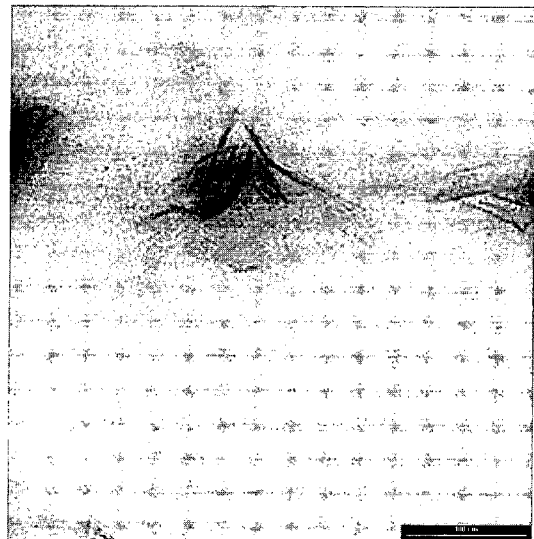
(72) Erfinder:
Fuchs, Alexander, Dr., 68167 Mannheim, DE;
Rohrmann, Jürgen, Dr., 65779 Kelkheim, DE;
Pospiech, Doris, Dr., 01159 Dresden, DE;
Kretzschmar, Bernd, 01445 Radebeul, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 697 00 720 T2
US2001/00 33 924 A1
US 64 62 122 B1
US 64 07 155 B1

(54) Bezeichnung: **Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit und dessen Verwendung sowie Masterbatch-Granulat für dessen Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit erhältlich durch Vermischen mindestens der folgenden der Komponenten

- a) 30 bis 97 Gew.-% eines oder mehrerer Polyolefine und eines oder mehrerer mit einer funktionellen Gruppe tragenden ungesättigten Verbindung gepropften Polyolefine,
- b) 55 bis 2 Gew.-% mindestens eines anorganischen Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen und künstlich hergestellten Schichtsilikaten,
- c) einer Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von 1 bis 25 Atomen sind,
- d) einem α,ω -diaminosubstituierten n-Alkan als organisches Kupplungsmittel mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, wobei die eine Aminogruppe mit der an die Polyolefine gepropften funktionellen Gruppe eine kovalente Bindung eingeht und die andere Aminogruppe eine Wechselwirkung mit dem anorganischen Füllstoff eingeht, wobei der Anteil der Summe...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit erhältlich durch Vermischen mindestens der folgenden der Komponenten

- a) 30 bis 97 Gew.-% eines oder mehrerer Polyolefine und eines oder mehrerer mit einer funktionellen Gruppe tragenden ungesättigten Verbindung gefropften Polyolefine,
- b) 55 bis 2 Gew.-% mindestens eines anorganischen Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen und künstlich hergestellten Schichtsilikaten,
- c) einer Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von 1 bis 25 Atomen sind,
- d) einem α,ω -diaminosubstituierten n-Alkan als organisches Kupplungsmittel mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, wobei die eine Aminogruppe mit der an die Polyolefine gefropften funktionellen Gruppe eine kovalente Bindung eingeht und die andere Aminogruppe eine Wechselwirkung mit dem anorganischen Füllstoff eingeht,

wobei der Anteil der Summe der Onium-Verbindung c) und des Kupplungsmittels d) an der Gesamtmischung von 50 bis 300 Mol.-% bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates und das Verhältnis des Kupplungsmittels d) zu der Onium-Verbindung c) von 0,05 bis 20 beträgt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Masterbatch-Granulat für die Herstellung eines Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposits sowie die Verwendung des Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposits.

[0002] In der Technik werden heute schon in zahlreichen Polymermischungen anorganische Füllstoffe, so auch Schichtsilikate auf Basis von Bentoniten und Montmorilloniten, eingesetzt. Auf natürlichen Schichtsilikaten basierende Polypropylen-Nanocomposite werden beispielsweise von Ph. Walter et al. [Journal Macromolecular Science – Pure Appl. Chem., A36 (11), pp. 1613–1639 (1999)] und Reichert et al. [Macromol. Mater. Eng., 275, pp. 8–17 (2000)] beschrieben, die modifizierte Tonminerale (Bentonite) oder synthetische Schichtsilikate, modifiziert mit protonierten Alkylaminen oder Alkylammoniumionen mit einer n-Alkylkette mit mehr als sechs Methyleinheiten, als Füllstoff benutzen. Der Nanocomposit wird hier durch Schmelzecompounding erzeugt. Die Schmelzecompounding wird, wie auch z. B. bei Hasegawa et al. [J. Appl. Polym. Sci., 67, pp. 87–92 (1998)], in Anwesenheit eines oligomeren Polypropylens mit funktionellen Gruppen, vorzugsweise aber mit Maleinsäureanhydrid-gefropftem Polypropylen, vorgenommen, wobei das Maleinsäureanhydrid-gefropfte Polypropylen mit niedriger Molmasse als Haftvermittler zwischen hydrophob modifiziertem Schichtsilikat und Polypropylen dient. Die beschriebenen Prozesse führen zu einer weitgehenden (Walter et al., Reichert et al.) bzw. vollständigen (Hasegawa et al.) Exfolierung der Silikatschichten und daraus resultierend zu einer Verstärkung der polymeren Matrix durch die verteilten Silikatplättchen. Obwohl auf diese Art und Weise der Elastizitätsmodul E sowie die Streckspannung des Polypropylens verbessert werden kann, ergibt sich dennoch eine unerwünschte Erniedrigung der Schlagzähigkeit (Impact strength). Ähnliche Nanocomposit-Systeme mit vergleichbaren Ergebnissen werden auch in DE 69 700 720 T2, US 2001/0033924 A1, US 6,407,155 B1 und US 6,462,122 B1 beschrieben. Jedoch werden auch Versuche von Oya [A. Oya: „Polypropylene-Clay Nanocomposites“, in „Polymer-Clay Nanocomposites“, T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, Eds., Wiley Series in Polymer Science (2000), pp. 151–172] beschrieben, wo in Mischungen von Schichtsilikaten mit PP weder eine Exfolierung des Schichtsilikats noch eine Interkalation des Haftvermittlers in die Schichtsilikatschichten gefunden wurde.

[0003] Um die Schlagzähigkeit der dispergierten Nanoteilchen weiter zu verbessern, wurden in der Literatur verschiedene Wege beschritten. Ziel war dabei die Vorstellung, dass eine bessere Phasenbindung der Polymermatrix an den Bentonit sowohl die Exfolierung erleichtern als auch zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeitswerte führen sollte.

[0004] Wolf et al. [D. Wolf, A. Fuchs, U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, D. Jehnichen, L. Häussler, „Nanocomposites of polyolefin-clay hybrids“, Proceedings of Eurofillers '99, Lyon-Villeurbanne, 6.–9. September 1999] versuchten beispielsweise durch Zusatz hochsiedender Lösungsmittel zum hydrophobierten Bentonit die Kompatibilität zum Matrixpolymeren soweit zu verbessern, dass die Polymerketten der Matrix bevorzugt zwischen die Bentonitschichten eindringen, um so die Dispergierung zu verbessern. Während des Extrusionsschrittes wird dann der Phasenvermittler durch Vakuumtgasung entfernt, so dass die Lösungsmittelrückstände im Polymeren reduziert werden.

[0005] Ein anderer Ansatz wurde von Fischer et al. beschritten [WO 9907790, H. R. Fischer, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, „Nanocomposites from polymers and layered materials“, Acta Polym. 50 pp. 122–126 (1999)]. Anstelle der Modifizierung des Bentonits werden Diblockcopolymeren eingesetzt, wobei der eine Block zwei-

schen die Bentonitschichten interkalieren kann (z. B. PEO, Poly-2-vinylpyridin) und der andere hydrophobere Block mit dem Matrixmaterial identisch oder aber wenigstens mischbar ist (PS, PMMA). In einigen Fällen kann eine Teilexfolierung des Materials beobachtet werden. Allerdings setzt dieses Verfahren Diblockcopolymere voraus, die nur für bestimmte Matrixsysteme (PS, PMMA) relativ einfach zugänglich sind.

[0006] Die EP 0747322 A1 beschreibt Nanocomposite, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Bentonit zuerst mit einem Hydrophobierungsmittel quantitativ modifiziert wird und dann in einem weiteren Schritt Gastmoleküle eingelagert werden, die durch ihre funktionellen Gruppen in der Lage sind, eine Wasserstoffbrückenbindung zum Bentonit auszubilden. Die Gastmoleküle können entweder größer sein (in diesem Fall ist das Gastmolekül das funktionalisierte Matrixpolymer) als das zur Hydrophobierung verwendete Onium-Ion oder aber kleiner sein als das zur Hydrophobierung verwendete Onium-Ion. In letzterem Fall wird aber ein zweites Gastmolekül, die Polymermatrix, mit ausreichend hohen Molgewichten zugelassen. Diese mehrstufige Vorgehensweise, wie sie in den Patentbeispielen angeführt wird, ist für eine praktische Umsetzung jedoch zu aufwendig.

[0007] Um die Polymermatrix mit dem modifizierten Schichtsilikat zu verbinden, wurde vorgeschlagen, bifunktionelle Onium-Ionen zu verwenden, die einerseits mit dem Bentonit eine ionische Bindung eingehen und andererseits eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit einem entsprechend funktionalisierten Polyolefin eine kovalente Bindung ausbilden kann. Wie in [„Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilikate“, A. Weiss, Angew. Chemie 75,2, pp. 113–148 (1963)] gezeigt, ist bei ausschließlicher Verwendung von protonierten Diaminen als Hydrophobierungsreagenz die Aufweitung des Schichtabstandes durch einen Verbrückungseffekt zwischen den jeweils benachbarten Schichten begrenzt, so dass weder eine Exfolierung noch eine Anbindung an die Matrix möglich ist.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit zu schaffen, das eine verbesserte Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitiger Beibehaltung seiner Schlagzähigkeit und optischen Eigenschaften zeigt.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst, die Unteransprüche enthalten bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0010] Das erfindungsgemäße Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit wird durch Vermischen mindestens der folgenden vier Komponenten erhalten: Komponente a), bestehend aus 30 bis 97 Gew.-% eines oder mehrerer Polyolefine und eines oder mehrerer mit einer funktionellen Gruppe tragenden ungesättigten Verbindung gepfropften Polyolefine, wobei Komponente a) mit einem Anteil von 30 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung eingesetzt wird.

[0011] Komponente b), bestehend aus 55 bis 2 Gew.-% mindestens eines anorganischen Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen und künstlich hergestellten Schichtsilikaten, wobei Komponente b) mit einem Anteil von 2 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung eingesetzt wird.

[0012] Komponente c), bestehend aus einer Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von 1 bis 25 Atomen sind,

[0013] Komponente d), bestehend aus einem α,ω -diaminosubstituierten n-Alkan als organisches Kupplungsmittel mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, wobei die eine Aminogruppe mit der an die Polyolefine gepfropften funktionellen Gruppe eine kovalente Bindung eingeht und die andere Aminogruppe eine Wechselwirkung mit dem anorganischen Füllstoff eingeht. Die funktionellen Gruppen müssen dabei nicht notwendigerweise voneinander verschieden sein.

[0014] Die Gesamtmenge der benötigten Komponenten c) und d) ergibt sich aus dem Anteil von 50 bis 300 Mol.-% bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikats. Weiterhin ist ein Verhältnis der Komponente d) zur Komponente c) von 0,05 bis 20 einzuhalten.

[0015] Hierdurch werden hohe mechanische Zugfestigkeiten bzw. Streckspannungen und Elastizitätsmoduln des Komposits bei gleichzeitiger Beibehaltung der Kerbschlagzähigkeit erreicht. Darüber hinaus gestaltet sich die Modifizierung sehr einfach und günstig, da keine Gastmoleküle oder aber schwer zugängliche Diblockco-

polymere eingesetzt werden müssen.

[0016] Durch die Kombination der Onium-Verbindung c) mit dem Kupplungsmittel d) in dem angegebenen Verhältnis kommt es bei der Modifizierung von Schichtsilikaten, zum Beispiel mit Distearyltrimethylammoniumchlorid oder Alkylaminen, im nachfolgenden Schmelzemischprozess (Compoundierung) bei Polyolefinen zu einer verbesserten Verteilung der Silikatplättchen (Exfolierung) sowie gleichzeitig zu einer kovalenten Anbindung des Schichtsilikats an die Polymermatrix, worauf die günstige mechanische Eigenschaftskombination zurückzuführen ist, ohne sich auf diese Deutung festlegen zu wollen.

[0017] Die Komponente a) kann dabei aus einem oder mehreren Polyolefinen bestehen, die zum Teil oder auch insgesamt unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe modifiziert wurden und insgesamt den Anteil an der funktionellen Gruppe von bevorzugt 0,003 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% enthalten.

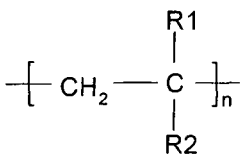
[0018] In einer vorteilhaften Variante besteht Komponente a) zum Großteil aus einem Polyolefin oder Polyolefingemisch dem ein weiteres Polyolefin, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5–15 Gew.-% bezogen auf den Gesamtpolymergehalt, zugesetzt wurde, das einen erhöhten Anteil an einer funktionellen Gruppe enthält, so dass sich insgesamt der Anteil der funktionellen Gruppe aus dem Anteil des funktionalisierten Polymers in der Mischung ergibt.

[0019] Als funktionelle Gruppen können insbesondere Carbonsäuregruppen (-COOH), Estergruppen (-CO-OR), Anhydridgruppen (-CO-O-CO-R), Oxirangruppen (Epoxidgruppen), Isocyanatgruppen (-N=C=O), enthalten sein, ohne die Anwendbarkeit des Patents darauf beschränken zu wollen. Grundsätzlich ist jede funktionelle Gruppe geeignet, die mit einer funktionellen Aminogruppe eine Reaktion unter Ausbildung einer kovalenten Bindung eingehen kann.

[0020] Hierbei ist es zum einen möglich, das Polyolefin in situ, d. h. während des Schmelze-Mischprozesses, durch Pfropfung zu modifizieren. Die Pfropfmonomere werden hierbei mit einem Anteil von 0,05 bis 7 Gew.-% bezogen auf das gepfropfte Polymer eingesetzt, wobei Pfropfgrade von 0,05 bis 5 Gew.-% erhalten werden. Die funktionelle Gruppe wird durch Pfropfung des unmodifizierten Polymers mit einer ungesättigten Verbindung (Pfropfmonomer), die die funktionelle Gruppe trägt, erhalten. Solche ungesättigten Verbindungen sind insbesondere ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Crotonsäure und ungesättigte Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid; ungesättigte Carbonsäureester oder -amide wie Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Polyethylenglykolphosphat, N-Methylolmethacrylamid, gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acrylamid und Methacrylamid; verseifte Carbonsäuren wie Calciummethacrylat, sowie Isocyanate wie Isopropenyl-dimethyl-phenyl-isocyanat, ohne auf die genannten Verbindungen beschränkt zu sein. Bei der in situ durchgeführten Pfropfreaktion ist es von Vorteil, wenn neben dem eigentlichen Pfropfmonomer noch weitere die Pfropfung erleichternde ungesättigte Verbindungen wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Dicyclopentadien, Cyclopentadien, 2-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon vorhanden sind. Der Einsatz solcher Verbindungen führt zu einer Erhöhung der Pfropfausbeute und der Unterdrückung von Spaltreaktionen des thermoplastischen Polymers während der Pfropfung, ist aber nicht zwingend erforderlich.

[0021] Zum anderen können als funktionalisierte Komponente in der Polyolefinmischung a) auch Pfropf-Copolymere eingesetzt werden.

[0022] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyolefine haben bevorzugt die allgemeine Struktur



wobei R1 und R2 jeweils Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine cycloaliphatische Gruppe ist. Dazu zählen auch Polyolefin-Copolymere. Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Poly(1-buten) (PB), Polyisobuten und Poly(4-methyl-1-penten) sowie Copolymere aus Ethylen und Propylen, (d. h. statistische Copolymere und Polyolefin-Kautschuke), Terpolymere aus Ethylen, Propylen und Kohlenwasserstoffen, die zwei oder mehr nicht-konjugierte Doppelbindungen enthalten (d. h. Polyolefin-Elastomere) und Mischungen aus PP, Kautschuk und PE, insbesondere solche die in situ (C2/C3-Reaktorblends) hergestellt werden.

[0023] Auch Copolymere von Polyolefinen mit Styrol wie beispielsweise SEES können bevorzugt in der thermoplastischen Polymerkomponente a) enthalten sein, insbesondere als Träger der funktionellen Gruppe.

[0024] Besonders bevorzugt ist es, isotaktisches Polypropylen, syndiotaktisches Polypropylen, Stereoblock-Polypropylene sowie Propylen-Copolymere mit anderen C₂ bis C₂₀ Olefinen, bevorzugt Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen usw. zu verwenden. Weiterhin besonders bevorzugt ist die Verwendung von Polyethylen hoher und niedriger Dichte sowie dessen Copolymeren mit anderen C₂ bis C₂₀-Olefinen; darüber hinaus Random, Block- und Pfropf-Copolymere der genannten Polymere mit Styrol, Vinylacetat, Acrylaten, ohne darauf beschränkt zu sein. Beim Einsatz funktionalisierter Copolymere ist darauf zu achten, dass sie kompatibel mit der funktionellen Gruppe sind, d. h. die Reaktion mit Komponente d) nicht stören oder möglichst sogar unterstützen.

[0025] Die Komponente a) hat im allgemeinen einen MFR (230/2,16) von 0,2 bis 200 g/10 min nach ISO 1133, bevorzugt zwischen 0,5 und 100 g/10 min und besonders bevorzugt zwischen 2 und 30 g/10 min.

[0026] Bei dem anorganischen Füllstoff der Komponente b) handelt es sich um ein Schichtsilikat, das üblicherweise in einer Teilchengröße von kleiner als 100 Mikrometer vorliegt. Bevorzugt werden Teilchen mit einer mittleren Größe zwischen 1 und 50 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 Mikrometer eingesetzt. Als anorganische Füllstoffe eignen sich besonders Bentonite, Montmorillonite, Hectorite, Saponite und Talkum, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt wäre. Auch eine Kombination verschiedener anorganischer Füllstoffe mit Schichtsilikaten ist möglich. Darüber hinaus kann Komponente b) auch weitere Additive wie Glasfasern, Kontrastmittel, Farbpigmente, Antistatika, Prozeßstabilisatoren, Nukleierungsmittel, Flammenschutzmittel, usw. enthalten.

[0027] Komponente c) besteht aus einer organischen Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von bis zu 25 Atomen sind. Der Begriff Onium-Verbindung dient hierbei als Sammelbezeichnung für salzartige Verbindungen mit einem koordinativ gesättigten Kation, das durch die Anlagerung von Protonen oder anderen positiven Gruppen an das Zentralatom eines neutralen Moleküls entstand. Darunter fallen im Wesentlichen die Ammonium-Verbindungen NR₄⁺ aber auch Oxonium R₃O⁺, Sulfonium R₃S⁺, Diazonium RN₂⁺, Phosphonium (PR₄⁺), Arsonium (AsR₄⁺) und Analoga. Wesentlich ist, dass mindestens einer der Reste R eine Hauptkette von mindestens 6 Atomen und höchstens 25 Atomen aufweist.

[0028] Unter Hauptkette wird erfindungsgemäß die längste, vom zentralen Heteroatom der Onium-Verbindung ausgehende Kohlenstoffkette verstanden. Hierbei ist es zugelassen, dass C-Atome durch Heteroatome ersetzt oder dass die C-Atome Bestandteil eines cyclischen, insbesondere aromatischen, Systems sind. Bevorzugt ist die Verwendung von Hauptketten, die ausschließlich C-Atome enthalten. Wesentlich ist nur, dass die Gesamtanzahl der Atome in der Kette die vorgegebene Anzahl nicht über oder unterschreitet. Bei cyclischen Systemen ist entsprechend nur die kürzeste verbindende Kohlenstoffkette zu berücksichtigen. Hierbei ist es bevorzugt, dass neben der Hauptkette keine Nebenkette vorhanden sind, besonders bevorzugt, dass es sich bei den Substituenten R jeweils um ein n-Alkan oder n-Alkan-Derivat handelt. Der Einsatz von Substituenten mit Nebenkette, insbesondere wenn es sich um gegenüber der Hauptkette kurze Ketten handelt, ist allerdings nicht ausgeschlossen. Als Heteroatome enthaltende Hauptkette kommen beispielsweise Polyether wie Triethylenglykol und dessen Derivate in Betracht.

[0029] Bevorzugt sind die quartären Ammonium- und/oder Phosphonium-Verbindungen [NR¹R²R³R⁴]⁺[X]ⁿ⁻ und [PR¹R²R³R⁴]⁺[X]ⁿ⁻, mit den organischen Resten R¹, R², R³, R⁴, wobei R¹ gleich n-Alkyl mit einer Hauptkette von minimal 6 C-Atomen und maximal 25 C-Atomen und R², R³, R⁴ gleich Alkyl mit einer Hauptkette von bis zu 25 C-Atomen. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn R¹ gleich R² ist und eine Hauptkette von minimal 6 C-Atomen und maximal 25 C-Atomen aufweist, während R³ gleich R⁴ ist und eine Hauptkette von maximal 6 C-Atomen aufweist. Besonders bevorzugt ist es, wenn R¹ gleich R² gleich Stearyl und R³ gleich R⁴ gleich Methyl sind. X kann grundsätzlich jedes Anion sein, wobei die Verwendung der Halogenide, Sulfate und anderer wenig reaktiver anorganischer oder organischer Anionen bevorzugt ist.

[0030] Durch die Onium-Verbindung c) wird die Aufweitung der Schichtabstände in dem Schichtsilikat und durch das Kupplungsmittel d) einerseits eine bindende bzw. attraktive Wechselwirkung zur Silikatoberfläche und andererseits eine Anbindung an die Polymermatrix erreicht. Auf diese Weise ist durch einfache Mischung des hydrophobierten Schichtmaterials mit dem thermoplastischen Polymer unter Scherung in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Schmelzemischaggregat, wie einem Knetter oder einem Doppelschneckenex-

truder, eine Delaminierung des Schichtsilikates und damit eine homogenere und feinere Verteilung des Füllstoffes in der Thermoplastmischung zu erreichen.

[0031] Die eigentliche Anbindung der delaminierten Schichten erfolgt gleichzeitig durch Anbindung mittels Komponente d). Das Kupplungsmittel ist ein α,ω -diaminosubstituiertes n-Alkan mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, d. h. die zwei Aminogruppen sind terminal auf entgegengesetzten Seiten der Hauptkette angeordnet.

[0032] Die kovalente Bindung zwischen der funktionellen Gruppe der Komponente a) und der ersten funktionellen Gruppe der Komponente d) kann hierbei durch jede chemische Reaktion, ob Addition, Substitution oder Kondensation, erfolgen. Die gewählte Reaktion muss lediglich unter den Mischbedingungen zur Ausbildung einer kovalenten Bindung führen. Bei der bindenden Wechselwirkung zwischen dem Schichtsilikat und der zweiten funktionellen Gruppe der Komponente d) kann es sich um eine kovalente Bindung, eine ionische Bindung, Dispersions-, Vander-Waals- oder andere attraktive Wechselwirkungen handeln, über die die zweite funktionelle Gruppe der Komponente d) an der Oberfläche des Schichtsilikats fixiert wird. Hierbei ist auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich.

[0033] Die Aminogruppen der Komponente d) sind primäre Aminogruppen ($-\text{NH}_2$), sekundäre Aminogruppen ($-\text{NHR}^5$) oder tertiäre Aminogruppen ($-\text{NR}^5\text{R}^6$). Insbesondere können die beiden funktionellen Gruppen der Komponente d) gleich oder verschieden sein. Hierbei sind sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten funktionellen Gruppe R^5 , und R^6 bevorzugt entweder Alkyl, Aalkyl, Aryl, Heteroaryl, die allerdings nicht zu groß und sperrig gewählt werden sollten, um die Anbindung an das Schichtsilikat und die Polymermatrix nicht zu behindern.

[0034] Besonders bevorzugte Kombinationen der Komponenten a, c und d sind:

Komponente a	Komponente c	Komponente d
PP-g-MAA + PP	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,6-Diaminohexan
PP-g-MAA + PP	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,12-Diaminododecan
EPDM-g-MAA + PP	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,6-Diaminohexan
EPDM-g-MAA + PP	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,12-Diaminododecan
PE-g-MAA + PE	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,6-Diaminohexan
PE-g-MAA + PE	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,12-Diaminododecan
EPDM-g-MAA + PE	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,6-Diaminohexan
EPDM-g-MAA + PE	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,12-Diaminododecan
PP-g-AA + PP	Distearyldimethylammoniumchlorid	1,6-Diaminohexan

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Kupplungsmittel an die Onium-Verbindung c) angepasst und enthält in der Hauptkette ebenfalls mindestens 6 Atome und höchstens 25 Atome, bevorzugt 6 bis 18 Atome. Hierbei ist es besonders bevorzugt, wenn die Kettenlänge des Kupplungsmittels d) kürzer ist als die längste Kette der Komponente c), um eine Verbrückung der Silikatschichten zu vermeiden.

[0036] Weiterhin wesentlich für die Erfindung ist, dass ein geeignetes Verhältnis zur Menge des eingesetzten Schichtsilikates von 50 bis 300 Mol-% bezogen auf dessen Kationenaustauschkapazität eingesetzt wird, so dass sich ein Belegungsgrad des Schichtsilikates mit den Komponenten c) und d) zwischen 0,5 und 3, vorzugsweise zwischen 0,7 und 1,3 und besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1,1 ergibt. Der Belegungsgrad ist hierbei das Verhältnis an zugesetzter Komponente c) und d) bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates. Der Belegungsgrad lässt sich mittels Elementaranalyse und die Kationenaustauschkapazität zum Beispiel mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. Atomabsorptionsspektroskopie bestimmen.

[0037] Zum anderen muss ein geeignetes Verhältnis von Komponente c) zu Komponente d) in dem Komposit zwischen 0,05 und 20, bevorzugt zwischen 0,1 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 5 gewählt werden, um eine optimale Schichtaufweitung, und damit Delaminierung und Anbindung an die Polymermatrix zu gewährleisten.

[0038] Das erfindungsgemäße Polyolefin-Schichtsilikat-Komposit wird erhalten durch Vermischen der ge-

nannten vier Komponenten in der Schmelze, wobei der Zusatz weiterer Komponenten möglich und vielfach sogar notwendig ist. Je nach Verwendungszweck kann die Mischung der Komponenten a) bis d) auch weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Weichmacher, Farbmittel, Lichtschutzmittel, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Nukleierungsmittel und/oder weitere Füllstoffe enthalten. Die Vermischung der Komponenten a) bis d) kann hierbei in einem Schritt erfolgen, aber auch nacheinander. Als Mischaggregate eignen sich in besonderem Maße kontinuierliche Knetter und Extruder, insbesondere gleichlaufende Doppelschneckenextruder, in denen gleichzeitig die Aufschmelzung, Vermischung und Extrusion zu Granulat oder Halbzeugen erfolgen kann. Die Auslegung von Extrudern ist dem Fachmann allgemein bekannt.

[0039] Bevorzugt ist die Herstellung von Polyolefin-, insbesondere Polypropylen-Schichtsilikat-Kompositen in drei Schritten. Zunächst wird der in Wasser bei 85°C dispergierte Füllstoff (Komponente b), in einer 3% Dispersion in Wasser) mit einer wässrigen Lösung des quartären Onium-Salzes (Komponente c)) und der mit Salzsäure neutralisierten Lösung der Komponente d) in Wasser bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C in einer gewöhnlichen Mischapparatur unter starkem Rühren vermischt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 Stunden wird das so modifizierte Schichtsilikat abgetrennt und getrocknet. Anschließend wird das modifizierte Schichtsilikat bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C mit dem Teil der Komponente a), der die funktionelle Gruppe trägt, vermischt und ein Masterbatch-Granulat hergestellt. Der funktionalisierte Anteil der Komponente a) wird dem Masterbatch mit einem Anteil von 10 bis 80 Gew.-%, die Komponente b) mit einem Anteil von 80 bis 10 Gew.-% zugesetzt. Schließlich wird dieses Masterbatch-Granulat mit dem Rest der Komponente a), die nicht funktionalisiert ist, ebenfalls bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C vermischt.

[0040] Die so erhaltenen Thermoplast-Füllstoff-Komposite sind aufgrund ihres Eigenschaftsprofils besonders für den Einsatz als Formkörper in der Automobilindustrie geeignet, wo die Kombination aus Steifigkeit und Schlagzähigkeit bei reduziertem spezifischem Gewicht eine besonders wichtige Rolle spielt. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Thermoplast-Füllstoff-Komposite bevorzugt zur Verarbeitung zu Formkörpern im Haushaltsbereich, beispielsweise für Behältnisse oder Haushaltsmaschinenteile, vorgesehen, da sich die Thermoplast-Füllstoff-Komposite zusätzlich durch gute Barriereigenschaften auszeichnen. Auch eine Verwendung für Rohre ist möglich.

Beispiele

[0041] Für die Herstellung und Charakterisierung der erfindungsgemäßen Mischungen und Vergleichsbeispiele wurden Polypropylen (PP-Homopolymerisat, MFR 230/2,16 \approx 12), ein Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen (PP-g-MAA) mit einem Pfropfgrad von 0,5–5% (Polybond 3200, Uniroyal Chemical, Maleinsäureanhydridgehalt: 0.55 g MAA/100 g; MFR (190/2,16): 134 g/10 min), und ein unmodifiziertes Schichtsilikat (EXM 757, Süd-Chemie AG, Kationenaustauschkapazität: 75 mmol/100 g) verwendet.

[0042] Die Herstellung der Polypropylen-Schichtsilikat-Komposite erfolgte in drei Schritten. Zunächst wurde das Schichtsilikat modifiziert, dann mit PP-g-MAA zu einem Masterbatch mit höherem MAA-Anteil verarbeitet und schließlich dieses Masterbatch mit Polypropylen (Moplen FLF 20, MFR12,6 g/10 min) compoundingiert.

[0043] Die Modifizierung der Na⁺-ausgetauschten natürlichen und synthetischen Schichtsilikate erfolgte, indem 500 g Schichtsilikat in 251 destilliertem Wasser dispergiert und unter Rühren auf 85°C erwärmt wurden. Die benötigte Menge Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSQ) wurde in etwas Wasser gelöst und diese Lösung bei 85°C unter Rühren zur Schichtsilikat-Dispersion gegeben. Daran anschließend wurde das Diamin unter Zusatz von Salzsäure ebenfalls in destilliertem Wasser gelöst, wobei der pH-Wert durch die Salzsäure auf 5–8 eingestellt wurde, und diese Lösung ebenfalls zur Schichtsilikat-Dispersion gegeben. Diese wurde im Anschluß 1,5 Stunden bei 85°C kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mutterlauge über eine Nutsche abgesaugt, der Filterkuchen mehrfach intensiv mit heißem Wasser gewaschen und letztlich das abgetrennte modifizierte Schichtsilikat getrocknet.

[0044] Die Schmelzecompounding der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 sowie der Vergleichsbeispiele V1 und V2 erfolgte in den zwei folgenden Verarbeitungsstufen.

[0045] In der zweiten Stufe wurde auf einem KoKnetter MKS 18/30 (BUSS AG) ein Masterbatch mit 70 Gew.-% PP-g-MAA, auf das 0,2 Teile Stabilisator Irganox B225 (Ciba) aufgetrommelt wurden, und 30 Gew.-% modifiziertem Schichtsilikat hergestellt. Beide Komponenten wurden ohne Vortrocknung getrennt gravimetrisch in den Haupttrichter des Kneters dosiert. Die Compounding erfolgte mit einer Schneckendrehzahl von 300 min⁻¹ bei einer Massetemperatur zwischen 190°C und 200°C. Im Verfahrensteil war eine Vakuumentgasung der Schmelze angeordnet. Das Extrudat wurde nach Abkühlung im Wasserbad mittels Stranggranulator

zerkleinert.

[0046] In der dritten und abschließenden Stufe erfolgte die Herstellung des Polypropylen-Schichtsilikat-Komposits mit dem angestrebten Schichtsilikatgehalt.

[0047] Dazu wurde das jeweilige Masterbatch-Granulat aus dem zweiten Schritt mit Polypropylen-Granulat mit dem Ziel vorgemischt, ein Komposit mit 5 Gew.-% Feststoffanteil zu erzeugen.

[0048] Diese Vormischung wurde, nach Additivierung mit 0,2 Teilen Stabilisator, in den Trichter eines gleichlaufenden Doppelschneckenextruders vom Typ ZE 25/36 D (Berstorff GmbH) dosiert. Die Compoundierung erfolgte im Temperaturbereich von 200 bis 220°C bei einer Schneckendrehzahl von 200 min⁻¹ mit einem Durchsatz von 10 kg/h.

[0049] Zur Charakterisierung der Eigenschaften der hergestellten Polyolefin-Schichtsilikat-Komposite wurden die Zugspannung σ_y , die Zugdehnung ϵ_y , und der Zug-Elastizitätsmodul E_t nach ISO 527-2/1A/50, die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA und die Wärmeformbeständigkeit HDT B nach ISO 75 bestimmt. Der Feststoffanteil wurde aus dem Glührückstand nach Veraschung bei 550°C bestimmt.

[0050] Die Herstellung der für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften benötigten Prüfkörper erfolgte auf einer Spritzgießmaschine der Type Ergotech 100/420-310 (Fa. Demag). Es wurde ein Spritzgießwerkzeug gemäß den Festlegungen von CAMPUS, Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards, einer Datenbank mit Grundkennwerten, erhalten auf Basis festgelegter Normen, in der auch die Herstellungsbedingungen für Prüfkörper festgelegt sind, eingesetzt. Das Werkzeug ist zur optimalen Temperaturführung mit einem Temperaturfühler sowie außerdem einem angußnahen Druckaufnehmer ausgestattet. Es wurde der Schulterstab Nr. 3 (mit 80 mm geradem Innenteil) nach ISO 3167 gefertigt, aus dem alle benötigten Prüfkörperformen entnommen werden konnten. Die Verfahrensparameter für das Spritzen richteten sich nach den CAMPUS-Vorgaben für PP.

Beispiel 1

[0051] Ein Bentonit wurde wie oben beschrieben im Verhältnis von 1:1 bezogen auf seine Kationenaustauschkapazität mit einer Mischung aus 70 Gew.-% Distearyltrimethylammoniumchlorid und 30 Gew.-% 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin) belegt. Dieser modifizierte Bentonit wurde dann mit einem Anteil von 30 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 20 Gew.-% dieses Masterbatches wurden in einem abschließenden Compoundierschritt mit 80 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 80 Gew.-% PP/13,4 Gew.-% PP-g-MAA/6,4 Gew.-% modifizierter Bentonit verarbeitet.

[0052] Die modifizierten Schichtsilikate wurden weitgehend exfoliert und gut verteilt, wie in [Fig. 1](#) anhand einer transmissionselektronischen Aufnahme zu sehen ist.

[0053] Es wird eine signifikante Erhöhung des E-Moduls bei gleichbleibender bzw. teilweise sogar leicht erhöhter Kerbschlagzähigkeit gegenüber den Vergleichsbeispielen beobachtet. In [Fig. 2](#) sind FTIR-Spektren verschiedener Polypropylen-Bentonit-Komposite im Vergleich dargestellt. Es zeigen:

a: Polybond 3200

b: Montmorillonit modifiziert mit Diaminododecan eingearbeitet in Polybond 3200

c: Montmorillonit modifiziert mit DSQ und Diaminododecan eingearbeitet in Polybond 3200

d: Montmorillonit modifiziert mit DSQ eingearbeitet in Polybond

[0054] Hierbei können folgende Bandenzuordnungen vorgenommen werden:

1: ν_{CO} 1780 cm⁻¹ (Anhydrid)

2: ν_{CO} 1712 cm⁻¹ (Carbonsäure)

3: ν_{CO} 1684 cm⁻¹ (Imid)

4: ν_{NH} 1593 cm⁻¹ (Ammoniumion)

5: ν_{OH} 1635 cm⁻¹ (Wasser)

[0055] Beim Spektrum des Komposites der erfindungsgemäßen Zusammensetzung c) erkennt man die erfolgte kovalente Anbindung der Schichtsilikate an die Polymermatrix anhand der bei der Reaktion zwischen Aminogruppen und Säuregruppen des PP-g-MAA entstehenden Imidbindung bei ca. 1700 cm⁻¹.

Beispiel 2

[0056] Ein Bentonit wurde wie oben beschrieben im Verhältnis von 1:1 bezogen auf seine Kationenaustauschkapazität mit einer Mischung aus 70 Gew.-% Distearyltrimethylammoniumchlorid und 30 Gew.-% 1,12-Diaminododekan (Dodekamethylendiamin) belegt. Dieser modifizierte Bentonit wurde dann mit einem Anteil von 30 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 28 Gew.-% dieses Masterbatches wurden in einem abschließenden Compoundierschritt mit 72 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 72 Gew.-% PP/19,8 Gew.-% PP-g-MAA/8,2 Gew.-% modifizierter Bentonit verarbeitet.

Beispiel 3

[0057] Ein Bentonit wurde wie oben beschrieben im Verhältnis von 1:1 bezogen auf seine Kationenaustauschkapazität mit einer Mischung aus 70 Gew.-% Distearyltrimethylammoniumchlorid und 30 Gew.-% 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin) belegt. Dieser modifizierte Bentonit wurde dann mit einem Anteil von 22 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 30 Gew.-% dieses Masterbatches wurden in einem abschließenden Compoundierschritt mit 70 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 70 Gew.-% PP/23,3 Gew.-% PP-g-MAA/6,7 Gew.-% modifizierter Bentonit verarbeitet.

Beispiel 4

[0058] Ein Bentonit wurde wie oben beschrieben im Verhältnis von 1:1 bezogen auf seine Kationenaustauschkapazität mit einer Mischung aus 70 Gew.-% Distearyltrimethylammoniumchlorid und 30 Gew.-% 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin) belegt. Dieser modifizierte Bentonit wurde dann mit einem Anteil von 40 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 12 Gew.-% dieses Masterbatches wurden in einem abschließenden Compoundierschritt mit 88 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 88 Gew.-% PP/6,9 Gew.-% PP-g-MAA/5,1 Gew.-% modifizierter Bentonit verarbeitet.

Vergleichsbeispiel V1

[0059] Ein unmodifizierter Bentonit wurde mit einem Anteil von 25 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 20 Gew.-% dieses Masterbatches wurden dann in einem weiteren Compoundierschritt mit 80 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 80 Gew.-% PP/14,8 Gew.-% PP-g-MAA/5,2 Gew.-% unmodifizierter Bentonit verarbeitet.

Vergleichsbeispiel V2

[0060] Ein Bentonit wurde wie oben beschrieben im Verhältnis von 1:1 bezogen auf seine Kationenaustauschkapazität mit Distearyltrimethylammoniumchlorid belegt. Dieser modifizierte Bentonit wurde dann mit einem Anteil von 30 Gew.-% in PP-g-MAA eingearbeitet. 23,5 Gew.-% dieses Masterbatches wurden in einem abschließenden Compoundierschritt mit 76,5 Gew.-% PP zu einem Polypropylen-Bentonit-Komposit der Zusammensetzung 76,5 Gew.-% PP/16,3 Gew.-% PP-g-MAA/7,2 Gew.-% modifizierter Bentonit verarbeitet.

Vergleichsbeispiel V3

[0061] Es wurde ein Polypropylen-Talkum-Komposit gemäß der oben beschriebenen Verarbeitungsstufe 3 (Compoundierung im Doppelschneckenextruder) hergestellt. 95 Gew.-% Polypropylen, additiviert mit 0,2 Gew.-% Stabilisator, wurden in den Trichter des Doppelschneckenextruders dosiert. Die Zugabe von 5 Gew.-% Talkumpulver erfolgte über einen Side Feeder in die Polymerschmelze. Die weiteren Verarbeitungsparameter entsprachen denen der anderen Beispiele in dieser Stufe.

Tabelle: Eigenschaften der Komposite

	Beispiele				Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	V1	V2	V3
Zugspannung σ_Y [MPa]	36,0	34,6	34,6	34,8	32,5	34,1	35,2
Zugdehnung ε_Y [%]	6,1	6,5	7,0	7,0	7,9	7,9	7,3
Zug-E-Modul [GPa]	2,05	2,00	1,88	1,86	1,60	1,80	1,87
Kerbschlagzähigkeit	3,1	2,8	3,4	3,5	2,5	1,9	3,2
HDT B [°C]	110	104	106	105	98	110	122

Patentansprüche

1. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit erhältlich durch Vermischen mindestens der folgenden der Komponenten

- 30 bis 97 Gew.-% eines oder mehrerer Polyolefine und eines oder mehrerer mit einer funktionellen Gruppe tragenden ungesättigten Verbindung gepfropften Polyolefine,
- 55 bis 2 Gew.-% mindestens eines anorganischen Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen und künstlich hergestellten Schichtsilikaten,
- einer Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von 1 bis 25 Atomen sind,
- einem α,ω -diaminostituierten n-Alkan als organisches Kupplungsmittel mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, wobei die eine Aminogruppe mit der an die Polyolefine gepfropften funktionellen Gruppe eine kovalente Bindung eingeht und die andere Aminogruppe eine Wechselwirkung mit dem anorganischen Füllstoff eingeht, wobei der Anteil der Summe der Onium-Verbindung c) und des Kupplungsmittels d) an der Gesamtmischung von 50 bis 300 Mol.-% bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates und das Verhältnis des Kupplungsmittels d) zu der Onium-Verbindung c) von 0,05 bis 20 beträgt.

2. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei die Hauptkette des Kupplungsmittels d) mindestens 6 Atome und höchstens 25 Atome enthält.

3. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei in dem Kupplungsmittel d) die zwei terminalen Aminogruppen $-NR^5R^6$ mit R^5 , R^6 gleich H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl sind.

4. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei der anorganische Füllstoff b) Bentonit, Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Talkum ist.

5. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei der Anteil der Summe der Onium-Verbindung c) und des Kupplungsmittels d) an der Gesamtmischung 0,7 bis 1,3 bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates beträgt.

6. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 5, wobei der Anteil der Summe der Onium-Verbindung c) und des Kupplungsmittels d) an der Gesamtmischung 0,9 bis 1,1 bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates beträgt.

7. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei die Onium-Verbindung eine Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+_n[X]^{n-}$ mit R^1 , R^2 gleich Stearyl und R^3 , R^4 gleich Methyl ist, wobei X ein anorganisches Anion, insbesondere Halogen, Sulfat, Carbonat oder Phosphat ist.

8. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei die funktionelle Gruppe des gepfropften Polyolefins in a) hergestellt ist durch Pfropfung des Polyolefins mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Citraconsäure oder Crotonsäure.

9. Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposit nach Anspruch 1, wobei die funktionelle Gruppe des gepfropften

Polyolefins in a) hergestellt ist durch Pfropfung des Polyolefins mit Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, N-Methylolmethacrylamid, gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acrylamid, Methacrylamid oder Calciummethacrylat.

10. Masterbatch-Granulat geeignet für die Herstellung eines Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposits, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert ist, enthält durch Vermischen mindestens der folgenden der Komponenten

- a) 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyolefine und eines oder mehrerer mit einer funktionellen Gruppe tragenden ungesättigten Verbindung gepfropften Polyolefine,
- b) 80 bis 10 Gew.-% mindestens eines anorganischen Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen und künstlich hergestellten Schichtsilikaten,
- c) einer Onium-Verbindung mit gleichen oder unterschiedlichen organischen Substituenten R, wobei mindestens ein organischer Substituent R eine Hauptkette mit einer Länge von 6 bis 25 Atomen aufweist und die übrigen Substituenten R eine Hauptkette mit einer Länge von 1 bis 25 Atomen sind,
- d) einem α,ω -diaminosubstituierten n-Alkan als organisches Kupplungsmittel mit zwei terminalen funktionellen Aminogruppen, die durch eine Hauptkette verbunden sind, wobei die eine Aminogruppe mit der an die Polyolefine gepfropften funktionellen Gruppe eine kovalente Bindung eingeht und die andere Aminogruppe eine Wechselwirkung mit dem anorganischen Füllstoff eingeht, wobei der Anteil der Summe der Onium-Verbindung c) und des Kupplungsmittels d) an der Gesamtmischung von 50 bis 300 Mol.-% bezogen auf die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates und das Verhältnis des Kupplungsmittels d) zu der Onium-Verbindung c) von 0,05 bis 20 beträgt.

11. Verwendung des Thermoplast-Füllstoff-Nanokomposits nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von extrudierten Halbzeugen und von Formteilen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei es sich bei den Formteilen um Formteile für Automobile oder Haushaltswaren handelt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

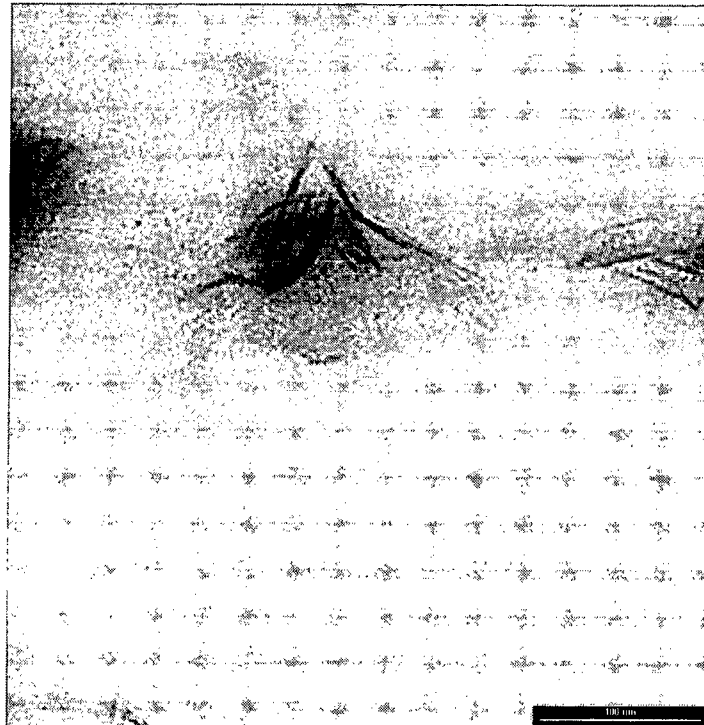


Fig. 2

