



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 24 312 T2 2007.06.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 355 785 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 24 312.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/15205

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 986 928.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/051634

(86) PCT-Anmeldetag: 21.12.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 04.07.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.10.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.11.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.06.2007

(51) Int Cl.⁸: B32B 27/32 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

257721 P 22.12.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US; Advanced Elastomer Systems, L.P., Akron,
Ohio, US

(72) Erfinder:

JOURDAIN, Eric, B-1640 Phode Saint Genese, BE;
SCHAUDER, Jean, B-1300 Wavre, BE; KENENS,
Leander, B-3010 Kessel-Lo, BE

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(54) Bezeichnung: WÄRMEHÄRTENDE MEHRKOMPONENTENSTRUKTUR

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 betrifft Polymerverbundstrukturen mit verbesserten Haftungseigenschaften. Beispielsweise wird eine Zweikomponenten-Polymerverbundstruktur offenbart, bei der eine der Polymerstrukturen aus EPDM besteht, das mit einer wirksamen Menge eines halbkristallinen, statistischen Klebstoff-Copolymers vermischt ist, und die andere Polymerstruktur aus einem Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM besteht, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefinpolymer dispergiert ist. Diese zweite Polymerstruktur kann auch mit einem halbkristallinen, statistischen Klebstoff-Copolymer vermischt sein.

[0002] Wie unten diskutiert ist, betreffen bestimmte Aspekte der Erfindung mehrschichtige Folien. Andere Aspekte dieser Erfindung betreffen polymere Verbundstrukturen mit getrennten polymeren Komponenten, die aneinander haften, wobei die Komponenten keine Folien sind. Zum Beispiel bilden bestimmte Verbundstrukturen Teile von Motorfahrzeugen, z.B. Kraftfahrzeuge. Diese Strukturen umfassen elastomere Dichtungsstrukturen (die manchmal als "Dichtungssysteme" bezeichnet werden) in Kraftfahrzeugen, wie extrudierte Profile und Leisten. Insbesondere können solche Dichtungsstrukturen Scheibenfassungsprofile, Türdichtungen und Gurtelliniendichtungen einschließen. Bestimmte Strukturen ergeben eine Isolierung gegenüber Luft, Wasser oder Geräuschen und/oder können so konfiguriert sein, dass sie ein Gleiten von Glas auf der Dichtungsoberfläche ermöglichen. Solche Verbundstrukturen können einfach auch Teile der ästhetischen Konstruktionsmerkmale eines Kraftfahrzeugs sein. Viele Komponenten, die in Verbundstrukturen für Kraftfahrzeuge verwendet werden, bestehen aus einem Polymer wie gehärteten Elastomeren, z.B. EPDM, allein oder mit anderen Polymeren vermischt. Die Komponenten in diesen Verbundwerkstoffen werden oft miteinander verklebt. Es besteht ein kontinuierlicher Bedarf an einer verbesserten Haftung zwischen zwei EPDM-Komponenten oder zwischen einer EPDM-Komponente und einer Komponente mit einer anderen Zusammensetzung insbesondere bei erhöhten Temperaturen, z.B. 60°C oder höher.

[0003] In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung ist eine Verbundstruktur offenbart, die Folgendes einschließt: (a) eine erste Polymerstruktur (z.B. eine Folie oder eine feste Komponente) aus EPDM, das mit einer wirksamen Menge eines halbkristallinen, statistischen Klebstoff-Copolymers vermischt ist, die verklebt ist mit (b) einer zweiten Polymerstruktur (einer Folie oder einer festen Komponente), die aus einem Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefinpolymer dispergiert ist, besteht.

[0004] Die erste Polymerstruktur enthält ein halbkristallines, statistisches Klebstoff-Copolymer in einer Menge von 5 bis 50 phr (Teile auf 100 Teile des Kautschuks), d.h. auf der Grundlage der Menge an EPDM oder dem anderen elastomeren Material. Vorzugsweise ist das halbkristalline, statistische Klebstoff-Copolymer in einer Menge von 15 bis 30 phr vorhanden. Noch mehr bevorzugt ist das halbkristalline, statistische Klebstoff-Copolymer in einer Menge von 25 phr vorhanden.

[0005] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung enthält die zweite Polymerstruktur auch ein halbkristallines, statistisches Klebstoff-Copolymer in einer Menge, die wirksam ist, um die Haftung zwischen den Komponenten der Verbundstruktur weiter zu verbessern. Vorzugsweise ist das halbkristalline, statistische Klebstoff-Copolymer in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in der zweiten Polymerstruktur vorhandenen thermoplastischen Polyolefinpolymers, vorhanden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Jetzt werden verschiedene spezielle Ausführungsformen, Versionen und Beispiele der Erfindung einschließlich bevorzugter Ausführungsformen und Definitionen, die hier zu Zwecken des Verständnisses der beanspruchten Erfindung verwendet werden, beschrieben. Es gilt aber als vereinbart, dass der Rahmen der "Erfindung" sich auf die beiliegenden Ansprüche einschließlich ihrer Äquivalente und Elemente oder Einschränkungen, die zu den aufgeführten äquivalent sind, beziehen. Alle unten aufgeführten Bezüge auf die "Erfindung" sollen beanspruchte Zusammensetzungen und Verfahren von Zusammensetzungen und Verfahren, die nicht als Teil der Erfindung betrachtet werden, unterscheiden. Es gilt daher als vereinbart, dass jeder Bezug auf die "Erfindung" sich auf eine oder mehrere, aber nicht notwendigerweise alle der durch die Ansprüche definierten Erfindungen beziehen kann. Verweise auf spezielle "Ausführungsformen" sollen den Ansprüchen entsprechen, die diese Ausführungsformen abdecken, aber nicht notwendigerweise Ansprüche, die mehr als diese Ausführungsformen abdecken.

[0007] Der Begriff "Polymerstruktur" ist hier dahingehend definiert, dass er im Wesentlichen jede ebene Struktur einschließt, die mit einer anderen verklebt werden kann, wie Folien, die Bahnen, Schichten und dergleichen

einschließen, und in einigen Fällen kann die Struktur teilweise geschmolzen sein, wie während des Verklebens. Der Begriff "Polymerstruktur" umfasst auch eine beliebige "nicht ebene" Struktur wie ein oben diskutiertes Formteil, das in Kraftfahrzeugen verwendet wird, wobei die Struktur in diesem Fall eine gekrümmte oder abgerundete Oberfläche haben kann. Der Begriff "Polymerstruktur" ist jedoch dahingehend definiert, dass er keinen teilchenförmigen Stoff wie Granulat einschließt.

[0008] Bei einer der Polymerstrukturen der hier beschriebenen Verbundstrukturen handelt es sich vorzugsweise um "thermoplastische" Materialien, wobei der hier verwendete Begriff sich auf einen Kunststoff bezieht, der wiederholt durch Erwärmen erweicht und durch Abkühlen verfestigt werden kann. Eine der Polymerstrukturen oder beide der hier beschriebenen Verbundstrukturen kann bzw. können auch warmgehärtete Kunststoffe oder Duroplaste einschließen. Die hier verwendeten Begriffe "warmgehärteter Kunststoff" und "Duroplast" sind dahingehend definiert, dass sie sich auf einen beliebigen Kunststoff beziehen, der nach einem einmaligen Erwärmen permanent härtet. Vorzugsweise sind die EPDM-Strukturen vernetzt. Der hier verwendete Begriff "vernetzt" bezieht sich auf jedes beliebige Material, das einem Vorgang unterzogen worden ist, der eine Vernetzung in der Polymerkette bewirkt, um beispielsweise Verzweigungen zu erzeugen. Ein Material kann durch Härten oder Vulkanisieren vernetzt werden. Somit kann ein vernetztes elastomeres Material beispielsweise ein vulkanisiertes EPDM einschließen.

[0009] Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf eine Verbundstruktur, die eine erste Polymerstruktur, beispielsweise eine Folie oder eine feste Komponente (die entweder dicht oder geschäumt sein kann) aus EPDM einschließt, das mit einer wirksamen Menge eines halbkristallinen, statistischen Klebstoff-Copolymers vermischt ist, das mit einer zweiten Polymerstruktur (einer Folie oder einer festen Komponente) verklebt ist, die aus einem Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM besteht, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefinpolymer dispergiert ist. Ein Beispiel für das letztere Blend ist eines, das unter der Handelsbezeichnung Santoprene verkauft wird und von Advanced Elastomer Systems, L.P., Akron, Ohio, verfügbar ist.

[0010] In dieser speziellen Ausführungsform enthält die erste Polymerstruktur ein halbkristallines, statistisches Klebstoff-Copolymer in einer Menge von 5 bis 50 phr (Teile auf 100 Teile Kautschuk), d.h. bezogen auf die Menge an EPDM oder des anderen elastomeren Materials. Vorzugsweise ist das halbkristalline statistische Klebstoff-Copolymer in einer Menge von 15 bis 30 phr vorhanden. Noch mehr bevorzugt ist das halbkristalline, statistische Copolymer in einer Menge von 25 phr vorhanden.

[0011] In einer speziellen Ausführungsform hat eine Verbundstruktur eine erste Polymerstruktur, die aus einem elastomeren Material, vorzugsweise einem EPDM, besteht, und umfasst zusätzlich einen oder mehrere der in Tabelle 1 unten aufgeführten Bestandteile oder deren chemisches Äquivalent einschließt, und eine zweite Polymerstruktur, die aus einem thermoplastischen Elastomer- (TPE-)Blend, das hier an anderer Stelle offenbart ist, z.B. ein Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM oder einem anderen elastomeren Material oder TPE, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefinpolymer dispergiert ist, z.B. ein isotaktisches Polypropylen oder ein Ethylen-Propylen-Copolymer.

[0012] In einer speziellen Ausführungsform wird eine Verbundstruktur mit den in Tabelle 8 aufgeführten Eigenschaften verfügbar gemacht. Zum Beispiel umfasst eine spezielle Ausführungsform dieser Erfindung eine Verbundfolienstruktur mit wesentlich verbesserten Klebeeigenschaften. Auch als Beispiel umfasst eine spezielle Ausführungsform eine Zweikomponenten-Verbundstruktur, bei der eine der Polymerkomponenten EPDM einschließt, das mit einem halbkristallinen, statistischen Copolymer in einer Menge von 5 bis 50 phr, vorzugsweise 15 bis 30 phr, noch mehr bevorzugt 25 phr vermischt ist. Vorzugsweise hat diese Verbundstruktur eine Energie beim Bruch der Verklebung, die um 50% höher als diejenige einer Zweikomponenten-Verbundstruktur ist, die eine Polymerkomponente mit EPDM, aber ohne ein halbkristallines, statistisches Copolymer einschließt. Auch vorzugsweise ist der Modus des Adhäsionsversagens in derjenigen Struktur, die das halbkristalline, statistische Copolymer einschließt, vom Adhäsiv- zum Kohäsivversagen verschoben, wodurch ein Versagen des thermoplastischen Grundwerkstoffs bei Raumtemperatur und vorzugsweise auch bei erhöhten Temperaturen (70°C) demonstriert wird.

Thermoplastische Elastomerkomponente

[0013] Die Verbundstruktur dieser Erfindung umfasst das, was manchmal als "zweite Polymerstruktur" bezeichnet wird, d.h. eine Polymerstruktur, die ein dynamisch vulkanisiertes EPDM oder anderes Elastomer und ein thermoplastisches Polyolefinpolymer einschließt. Zur Bildung der zweiten Polymerstruktur kann eine Reihe von Blends verwendet werden, die unten beschrieben oder in den Patenten aufgeführt sind. Ein thermoplasti-

sches Elastomer (TPE) kann allgemein als kautschukartiges Material definiert werden, das anders als herkömmliche Kautschuke wie thermoplastische Materialien verarbeitet und wiederverwendet werden kann (ASTM D 1566). Wenn das TPE einen vulkanisierten Kautschuk enthält, kann es auch als thermoplastisches Vulkanisat (TPV) bezeichnet werden, das als TPE mit einer chemisch vernetzten kautschukartigen Phase definiert ist, das durch eine dynamische Vulkanisation hergestellt wird (ASTM D 1566). Der Begriff "dynamisch vulkanisiert" bezieht sich im Allgemeinen auf ein Material, das einer "dynamischen Vulkanisation" unterzogen wurde, ein Begriff, der hier ein Vulkanisationsverfahren einschließen soll, bei dem ein thermoplastisches Polyolefinharz und ein vulkanisierbares Elastomer unter Bedingungen einer hohen Scherung vulkanisiert werden. Als Ergebnis ist das vulkanisierbare Elastomer gleichzeitig vernetzt und als feine Teilchen eines "Mikrogels" innerhalb des Konstruktionsharzes dispergiert.

[0014] Die hier verwendeten Begriffe TPE und TPV beziehen sich auf ein Blend aus einem thermoplastischen Polyolefinharz und wenigstens einem teilweise vulkanisierten Kautschuk. Solche Materialien weisen das Merkmal der Elastizität auf, d.h. sie sind dazu fähig, sich von starken Verformungen schnell und kraftvoll zu erholen. Ein Maß für dieses kautschukartige Verhalten besteht darin, dass das Material sich innerhalb von weniger als 1 min auf weniger als das 1,5-fache seiner ursprünglichen Länge zusammenzieht, nachdem es bei Raumtemperatur auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge auseinandergesogen und vor der Entlastung 1 min lang gehalten wurde (ASTM D 1566). Ein weiteres Maß findet sich in ASTM D 412 zur Bestimmung des Zugverformungsrestes. Die Materialien sind auch durch eine hohe elastische Erholung gekennzeichnet, was sich auf den Anteil der Erholung nach einer Verformung bezieht und als prozentuale Erholung nach einer Kompression quantifiziert werden kann. Ein perfekt elastisches Material hat eine Erholung von 100%, während ein perfekt plastisches Material keine elastische Erholung aufweist. Noch ein weiteres Maß findet sich in ASTM D 395 zur Bestimmung der bleibenden Verformung.

[0015] Verfahren zur dynamischen Vulkanisation von Materialien und die Materialien, die in die hier aufgeführte zweite Polymerstruktur eingeschlossen werden können, sind in den U.S.-Patenten Nr. 4,311,628 und 5,672,660 offenbart. Zusätzlich zu EPDM oder stattdessen kann die zweite Polymerstruktur auch andere TPE einschließen. Beispiele für TPE sind im U.S.-Patent Nr. 6,147,180 offenbart.

[0016] Eine weitere spezielle Ausführungsform umfasst eine oben beschriebene Zweikomponenten-Verbundstruktur, bei der beide Polymerkomponenten mit einem halbkristallinen, statistischen Copolymer vermischt sind. Das heißt, dass die zweite Polymerstruktur auch ein halbkristallines, statistisches Copolymer in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% eines halbkristallinen, statistischen Copolymers, bezogen auf das Gewicht des in der zweiten Polymerstruktur vorhandenen thermoplastischen Polyolefinpolymers, einschließt. In dieser Ausführungsform ist die Energie beim Bruch der Verklebung gegenüber der Ausführungsform, bei der das halbkristalline, statistische Copolymer nur mit der EPDM-Komponente vermischt ist, weiter verbessert.

Halbkristalline statistische Copolymerkomponente

[0017] Die hier beschriebenen Verbundstrukturen umfassen ein "semikristallines, statistisches Copolymer" (SRC). Der hier verwendete Begriff "statistisches Copolymer" ist als ein Copolymer definiert, bei dem die Verteilung der Monomerreste mit der zufälligen, statistischen Polymerisation der Monomere konsistent ist, und schließt Copolymere ein, die aus Monomeren in einem einzigen Reaktor hergestellt werden, schließt aber nicht Copolymere ein, die aus Monomeren in Reaktorkaskaden hergestellt werden und die hier als "Block-Copolymere" definiert sind. Das hier diskutierte statistische Copolymer ist vorzugsweise "halbkristallin", was bedeutet, dass es im Allgemeinen eine relativ niedrige Kristallinität hat, wie unten ausführlicher diskutiert wird. Dieses halbkristalline, statistische Copolymer umfasst vorzugsweise 70–88 mol-% Propyleneinheiten und α-Olefin-Einheiten mit 2 Kohlenstoffatomen (Ethyleneinheiten) oder von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Buteneinheiten oder Octeneinheiten. Somit ist in einer speziellen Ausführungsform ein bevorzugtes halbkristallines, statistisches Copolymer ein Polypropylenpolymer, insbesondere ein Propylen-Ethylen-Copolymer, bei dem eine wesentliche Anzahl der Copolymerseinheiten, z.B. 70–88 mol-% davon, Propyleneinheiten sind. Das halbkristalline, statistische Copolymer ist somit von Copolymeren unterscheidbar, die aus Propylen- und Ethyleneinheiten bestehen, die weniger als 70 mol-% Propyleneinheiten aufweisen, wobei herkömmliche Polyethylen-Polymeren mit einem gewissen Anteil an Propylen eingeschlossen sind. Es ist gefunden worden, dass überlegene Klebeeigenschaften erhalten werden können, indem ein oder mehrere der hier beschriebenen halbkristallinen, statistischen Copolymere verwendet werden.

[0018] Das halbkristalline, statistische Copolymer, das in speziellen Ausführungsformen dieser Erfindung verwendet wird, hat vorzugsweise eine Kristallinität von 2% bis 65% der Kristallinität von isotaktischem Polypro-

pylen. Der hier verwendete Begriff "kristallin" charakterisiert allgemein diejenigen Polymere, die einen hohen Grad sowohl einer inter- als auch intramolekularen Ordnung aufweisen und die vorzugsweise oberhalb von 110°C, noch mehr bevorzugt oberhalb von 115°C und am meisten bevorzugt oberhalb von 130°C schmelzen. Von einem Polymer, das eine hohe inter- und intramolekulare Ordnung aufweist, wird gesagt, dass es einen "hohen" Kristallinitätsgrad aufweist, während von einem Polymer, das eine geringe inter- und intramolekulare Ordnung aufweist, gesagt wird, dass es einen "niedrigen" Kristallinitätsgrad aufweist. Die Kristallinität eines Polymers kann beispielsweise in Form der prozentualen Kristallinität, gewöhnlich unter Bezugnahme auf eine bestimmte Bezugs- oder Vergleichskristallinität quantitativ ausgedrückt werden. Der hier verwendete Begriff "Kristallinität" wird unter Bezugnahme auf ein isotaktisches Polypropylen-Homopolymer gemessen. Vorzugsweise wird die Schmelzenthalpie zur Bestimmung der Kristallinität verwendet. Somit hat beispielsweise unter der Annahme, dass die Schmelzenthalpie eines hochkristallinen Polypropylen-Homopolymers 190 J/g beträgt, ein halbkristallines, statistisches Copolymer mit einer Schmelzenthalpie von 95 J/g eine Kristallinität von 50%. Der hier verwendete Begriff "kristallisierbar" bezieht sich auf diejenigen Polymere oder Sequenzen, die im undeformierten Zustand hauptsächlich amorph sind, beim Strecken oder Spannungsfreimachen aber kristallin werden. Somit kann das halbkristalline, statistische Copolymer in bestimmten speziellen Ausführungsformen kristallisierbar sein.

[0019] Das statistische, halbkristalline Copolymer umfasst vorzugsweise ein Copolymer von Propylen und wenigstens einem Comonomer, das aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Ethylen und wenigstens einem C₄- bis C₂₀- α -Olefin vorzugsweise mit einem mittleren Propylengehalt von wenigstens etwa 70 mol-% und noch mehr bevorzugt von wenigstens etwa 73 mol-% und am meisten bevorzugt von wenigstens etwa 85 mol-%. Weiterhin hat das Propylen-Copolymer ein Massenmittel der Molmasse (Mw) vorzugsweise von etwa 15 000 bis etwa 200 000 Dalton, noch mehr bevorzugt zwischen etwa 50 000 und etwa 150 000 Dalton und am meisten bevorzugt zwischen etwa 65 000 und etwa 100 000 Dalton. Das halbkristalline Propylen-Copolymer hat vorzugsweise einen mittels ASTM D 1238(B) gemessenen Schmelzindex (MI) von etwa 3000 dg/min bis etwa 7 dg/min, noch mehr bevorzugt von etwa 20 dg/min bis etwa 900 dg/min und am meisten bevorzugt von etwa 78 bis etwa 630 dg/min. Darüber hinaus kann das halbkristalline Propylen-Copolymer einen Schmelzindex von etwa 10 dg/min bis etwa 2500 dg/min oder von etwa 15 dg/min bis etwa 2000 dg/min haben. Die Propylensequenzen im Propylen-Copolymer können entweder isotaktische Propylensequenzen oder syndiotaktische Propylensequenzen, vorzugsweise isotaktische Sequenzen, sein. Die Kristallinität im Propylen-Copolymer stammt entweder von den isotaktischen oder den syndiotaktischen Propylensequenzen ab.

[0020] Das halbkristalline Polymer (SRC) kann ein thermoplastisches, vorzugsweise statistisches Copolymer von Ethylen und Propylen mit einem mittels Differentialscanning-Kalorimetrie- (DSC-) Analyse (ASTM E-794-95) gemessenen Schmelzpunkt von etwa 25°C bis etwa 120°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 30°C bis etwa 110°C, noch mehr bevorzugt im Bereich von etwa 65°C bis etwa 100°C, sein. Das halbkristalline Polymer hat vorzugsweise ein Verhältnis aus dem Massenmittel der Molmasse/Zahlenmittel der Molmasse (Mw/Mn) von etwa 2. Ein bevorzugtes, in der vorliegenden Erfindung verwendetes halbkristallines Polymer ist als "erste Polymerkomponente" in der anhängigen US-Anmeldung, Ser.-Nr.: 60/133,966, eingereicht am 13. Mai 1999, ausführlich beschrieben. Das halbkristalline Polymer hat vorzugsweise eine mittels DSC bestimmte Schmelzenthalpie von etwa 30 J/g bis etwa 80 J/g, noch mehr bevorzugt eine mittels DSC bestimmte Schmelzenthalpie von etwa 40 J/g bis etwa 70 J/g und am meisten bevorzugt eine mittels DSC bestimmte Schmelzenthalpie von etwa 50 J/g bis etwa 65 J/g.

[0021] Ein bevorzugtes Verfahren, das in der vorliegenden Erfindung zur Differentialscanning-Kalorimetrie (DSC) eingesetzt wird, wird wie folgt beschrieben. Vorzugsweise werden etwa 6 mg bis etwa 10 mg einer Folie des bevorzugten Polymers, die bei etwa 200°C bis 230°C gepresst wurde, mit einer Stanze entfernt und 48 h lang bei Raumtemperatur spannungsfrei gemacht. Am Ende dieses Zeitraums wird die Probe in ein Differentialscanning-Kalorimeter (Perkin Elmer 7 Series Thermal Analysis System) eingebracht und auf etwa -50°C bis -70°C abgekühlt. Die Probe wird mit etwa 10°C/min erwärmt, bis eine Endtemperatur von etwa 180°C bis etwa 200°C erreicht ist. Die Wärmeabgabe wird als Fläche unter dem Schmelzpeak der Probe, bei dem es sich typischerweise um einen maximalen Peak bei etwa 30°C bis etwa 175°C handelt und der zwischen einer Temperatur von etwa 0°C und etwa 200°C auftritt, aufgezeichnet. Die Wärmeabgabe wird in Joule als Maß für die Schmelzenthalpie gemessen. Der Schmelzpunkt wird als Temperatur der höchsten Wärmeabsorption innerhalb des Bereichs der Schmelztemperatur der Probe aufgezeichnet.

[0022] Ein SRC der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise ein statistisch kristallisierbares Copolymer mit einer schmalen Zusammensetzungsverteilung. Der Begriff "kristallisierbar", der hier für SRC verwendet wird, beschreibt diejenigen Polymere oder Sequenzen, die im unverformten Zustand hauptsächlich amorph sind, bei Strecken, Spannungsfreimachen oder in Gegenwart eines Keimbildners wie eines kristallinen Poly-

mers oder eines kristallinen Segments innerhalb des Polymers aber kristallisieren können. Die Kristallisation wird mittels DSC gemessen, wie hier beschrieben ist. Ohne dadurch eingeschränkt werden zu wollen, wird angenommen, dass die schmale Zusammensetzungsverteilung der ersten Polymerkomponente wichtig ist. Die intermolekulare Zusammensetzungsverteilung des Polymers wird mittels thermischer Fraktionierung in einem Lösungsmittel bestimmt. Ein typisches Lösungsmittel ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff wie Hexan oder Heptan. Dieses thermische Fraktionierungsverfahren ist in der oben erwähnten US-Ser.-Nr. 60/133,966 erwähnt. Typischerweise werden etwa 75 Gew.-% und noch mehr bevorzugt 85 Gew.-% des Polymers als eine oder zwei benachbarte, lösliche Fraktionen isoliert, wobei der Rest des Polymers sich in unmittelbar vorangehenden oder nachfolgenden Fraktionen befindet. Jede dieser Fraktionen hat eine Zusammensetzung (mol-% Ethylengehalt) mit einer Differenz von nicht mehr als 27 mol-% (relativ) und noch mehr bevorzugt 14 mol-% (relativ) zum mittleren mol-%-Wert des Ethylengehalts der gesamten ersten Polymerkomponente. Die Zusammensetzungsverteilung der ersten Polymerkomponente ist schmal, wenn es den oben aufgeführten Fraktionierungstest erfüllt.

[0023] Bei halbkristallinen Polymeren sind die Länge und Verteilung von stereoregulären Propylensequenzen mit der im Wesentlichen willkürlichen, statistischen Copolymerisation mit Kristallisierbarkeit konsistent. Es ist wohlbekannt, dass die Sequenzlänge und die Verteilung mit den Copolymerisations-Reaktivitätsverhältnissen in Relation stehen. Mit "im Wesentlichen statistisch" meinen wir ein Copolymer, bei dem das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse vorzugsweise 2 oder kleiner, noch mehr bevorzugt 1,5 oder kleiner und am meisten bevorzugt 1,2 oder kleiner ist.

[0024] Bei Stereo-Block-Strukturen ist die mittlere Länge von PP-Sequenzen größer als bei im Wesentlichen statistischen Copolymeren mit ähnlicher Zusammensetzung. Polymere des Standes der Technik mit Stereo-Block-Struktur weisen eine Verteilung von PP-Sequenzen auf, die mit diesen blockartigen Strukturen und nicht mit einer im Wesentlichen willkürlichen, statistischen Verteilung konsistent ist. Zur Erzeugung eines kristallisierbaren Copolymers mit der erforderlichen Zufälligkeit und schmalen Zusammensetzungsverteilung ist es wünschenswert, (1) einen Katalysator mit einer Reaktionsstelle und (2) einen gut gemischten, gerührten Tank-Durchfluss-Polymerisationsreaktor, der nur eine einzige Polymerisationsumgebung für im Wesentlichen alle Polymerketten der ersten Polymerkette ermöglicht, zu verwenden.

[0025] Das SRC umfasst vorzugsweise isotaktisch kristallisierbare α -Olefin-Sequenzen, z.B. vorzugsweise Propylensequenzen (NMR). Die Kristallinität der ersten Polymerkomponente beträgt vorzugsweise gemäß einer Ausführungsform von 1% bis 65% derjenigen von isotaktischem Polypropylen, vorzugsweise zwischen 3% und 30%, gemessen mittels der Schmelzenthalpie von spannungsfrei gemachten Proben des Polymers. Das SRC hat vorzugsweise einen Polydispersitätsindex (PDI) oder ein Mw/Mn zwischen 1,5 und 40, noch mehr bevorzugt zwischen etwa 1,8 und 5 und am meisten bevorzugt zwischen 1,8 und 3. Vorzugsweise hat das SCP eine Mooney-Viskosität von ML (1 + 4) bei 125°C von weniger als 40, noch mehr bevorzugt weniger als 20 und am meisten bevorzugt weniger als 10. Es ist bevorzugt, dass das SRC einen Schmelzindex (MI) bei 190°C von weniger als etwa 1500 dg/min, noch mehr bevorzugt weniger als etwa 900 dg/min und am meisten bevorzugt weniger als 650 dg/min hat. Weiterhin kann das halbkristalline Propylen-Copolymer auch einen Schmelzindex von etwa 10 dg/min bis etwa 2500 dg/min oder von etwa 15 dg/min bis etwa 2000 dg/min oder sogar noch breiter von etwa 7 dg/min bis etwa 3000 dg/min haben.

[0026] Die niedrigen Kristallinitätsgrade in bestimmten speziellen Ausführungsformen des SCP können erhalten werden, indem von etwa 0,5 bis 50 mol-% eines α -Olefins, vorzugsweise von etwa 0,9 bis etwa 35 mol-% eines α -Olefins, eingearbeitet werden; noch mehr bevorzugt umfasst es von etwa 1,3 bis etwa 37 mol-% eines α -Olefins und am meisten bevorzugt zwischen etwa 1,3 und etwa 15 mol-% eines α -Olefins. α -Olefine sind hier dahingehend definiert, dass sie ein oder mehrere Elemente der aus Ethylen und einem C₄-C₂₀- α -Olefin bestehenden Gruppe umfassen. Bei α -Olefin-Zusammensetzungen von weniger als den obigen Grenzwerten für die SCP-Zusammensetzungen sind die SCP-Blends thermoplastisch. Bei α -Olefin-Zusammensetzungen innerhalb der aufgeführten, bevorzugten Bereiche weisen die Blends eine überlegene Zugfestigkeit auf. Bei α -Olefin-Zusammensetzungen, die höher als die oben aufgeführten oberen Grenzwerte für das SPC sind, weisen die Blends eine schlechte Zugfestigkeit auf. Ohne darauf festgelegt werden zu wollen, wird angenommen, dass das SCP die optimale Menge an isotaktischer Polypropylen-Kristallinität aufweisen muss, damit es für die günstigen Wirkungen der vorliegenden Erfindung kristallisiert. Wie oben diskutiert ist, ist Ethylen das am meisten bevorzugte Comonomer.

Kautschukkomponente

[0027] Der Begriff "Kautschuk" wird für Zwecke dieser Anmeldung dahingehend aufgefasst, dass er alle elas-

tomeren Polymere und Kunststoffe wie ein Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymer, insbesondere EPDM, Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Butylkautschuk, Halogenbutylkautschuk, Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-Butadien-Copolymere (SBC), Polyisopren-Kautschuk, Polyisobutylene-Kautschuk (PIB), Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polybutadien-Kautschuk (BR), Blends der elastomeren Polymere sowie Blends dieser Kautschuke mit Thermoplasten umfasst, ohne aber darauf beschränkt zu sein. Die bevorzugte Kautschukkomponente ist ein Polymer, das von Ethylen, einem oder mehreren α -Olefinen und einem oder mehreren nichtkonjugierten Dienmonomeren abstammt. Der bevorzugte Ethylengehalt beträgt von etwa 35 bis etwa 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymers, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-% und noch mehr bevorzugt von etwa 45 bis etwa 75 Gew.-%.

[0028] Das Dienmonomer kann ein oder mehrere nichtkonjugierte Diene sein, die 30 Kohlenstoffatome oder weniger, noch mehr bevorzugt 20 Kohlenstoffatome oder weniger, enthalten. Die bevorzugten nichtkonjugierten Diene umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, ein oder mehrere der Diene 5-Ethylen-2-norbornen (ENB), 1,4-Hexadien, 1,6-Octadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien und Kombinationen davon. Der bevorzugte Gehalt an nichtkonjugierten Dienen beträgt von 1 bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymers und vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 11 Gew.-%.

[0029] α -Olefine stellen den Rest des Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymers dar, wobei die Prozentwerte sich zu 100 Gew.-% addieren. Die bevorzugten α -Olefine umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, C₃-, C₄-, C₆-, C₈- α -Olefine und solche mit höherer Molmasse. Noch mehr bevorzugt ist das α -Olefin Propylen.

[0030] Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymer können mittels eines herkömmlichen Polymerisationsverfahrens hergestellt werden, das herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie Metallocen-Katalysatoren einschließt. Die Synthese von Ethylen- α -Olefin-Dienmonomer-Terpolymeren ist im Fachgebiet wohlbekannt. Es sei auf G. ver Strate, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Band 6, S. 522–564 (2. Auflage, 1986), verwiesen.

[0031] In einer Ausführungsform ist die Kautschukkomponente Vistalon™ 9500, das von der ExxonMobil Chemical Company, Baytown, Texas, erhältlich ist. Vistalon™ 9500 ist ein Polymer aus Ethylen-Propylen-Ethyldennorbornen mit den folgenden typischen Eigenschaften:

Mooney-Viskosität, ML 1 + 4, 125°C	72
Ethylengehalt, Gew.-%:	60
ENB, Gew.-%:	11

- Ruß, der zur Verstärkung von Kautschuk verwendet wird, wird gewöhnlich durch die Verbrennung eines Gas- und/oder Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials hergestellt und weist eine Teilchengröße von 20 nm bis 100 nm für normalen Furnace-Ruß oder Channel-Ruß oder von 150 bis 350 nm für Thermalruß auf. Die Konzentration im Compound kann von 10 bis 300 Teilen auf 100 Teile des elastomeren Polymers (phr) reichen.
- Verarbeitungsöl, vorzugsweise paraffinisches, wird zugegeben, um sowohl die Viskosität des Compounds zur Verbesserung der Verarbeitung als auch seine Härte auf den Bereich von 50 bis 85 Shore-A einzustellen. Die Konzentration im Compound kann von 0–200 Teilen auf 100 Teile des elastomeren Polymers (phr) variieren.
- Zinkoxid und Stearinsäure werden zugegeben, um die Beschleuniger zu aktivieren und eine gute Vernetzungsdichte zu erreichen. Typische Mengen liegen zwischen 0 und 20 phr Zinkoxid und 0 und 5 phr Stearinsäure.
- Vulkanisationsmittel werden verwendet, um die chemische Reaktion zu bewirken, die zur Vernetzung der Molekülketten des Elastomers führt. Typisch sind Schwefel (0 bis 10 phr), ein Schwefeldonor wie Thiuramdisulfide (Tetramethylthiuramdisulfid) und Thiomorpholine (Dithiodimorpholin) im Bereich von 0 bis 10 phr.

[0032] Beschleuniger dienen zur Verminderung der Vulkanisationsdauer durch eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion. Typischerweise handelt es sich dabei um Thiazole (2-Mercaptobenzothiazol oder Mercaptobenzothiazoldisulfid), Guanidine (Diphenylguanidin), Dithiocarbamate (Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkdiethyldithiocarbamat, Zinkdibutyldithiocarbamat) und andere, die den Fachleuten auf dem Fachgebiet des Compoundierens von Kautschuken wohlbekannt sind. Alle können im Bereich von 0 bis 5 phr verwendet werden.

[0033] Neben Schwefel-Vulkanisationssystemen können auch Peroxide als Härtungsmittel verwendet werden. Die Vulkanisation ist in Kapitel 7 von Science and Technology of Rubber, Academic Press Inc., 1978, beschrieben.

[0034] Unabhängig davon, ob sie mit Schwefel oder Peroxid gehärtet wird, ist die hier beschriebene erste, aus EPDM bestehende Polymerstruktur im Wesentlichen vollständig gehärtet, aber keinesfalls teilweise gehärtet. Mit vollständig gehärtet meinen wir, dass die gehärteten Teile warmgehärtet sind, das heißt, dass das gehärtete Teil nicht wieder plastifiziert werden kann und auch nicht wieder schmelzverarbeitbar ist.

[0035] Die Verwendung der Begriffe "Teile auf 100 Teile Kautschuk (phr)" und "Teile auf 100 Teile des elastomeren Polymers" werden für die Zwecke dieser Anmeldung als äquivalent betrachtet. Die Verwendung des Begriffs "Compound" für Zwecke dieser Anmeldung umfasst das EPDM-Polymer und einen oder mehrere der oben beschriebenen Bestandteile.

[0036] Ein Kautschukcompounder oder eine Vorrichtung zur Herstellung von Kautschuk für Teile von Kraftfahrzeugkarosserien plastifiziert oder mastiziert das Elastomer, während Materialien wie Verstärkungsmittel, verdünnende Füllstoffe, Vulkanisiermittel, Beschleuniger und andere Additive, die den Durchschnittsfachleuten wohlbekannt sind, zugegeben werden, wodurch ein Elastomercompound zur Verwendung bei Kraftfahrzeugdichtungen erzeugt wird. Gewöhnlich erfolgt ein solches Plastifizieren, Mastizieren und/oder Compoundieren oder beides in einer Walzenmühle oder einem Innenkneter wie einem Banbury-Mischer oder dergleichen. Nach dem Compoundieren werden die Materialien dann einer Vorrichtung zugeführt, die den Compound zu dosieren kann (oft ein Extruder) und das compoundierte Elastomer in Formenhohlräume oder Werkzeuge zum Formen und Härteten presst (Schnecke eines Extruders, Kolben einer Presse). Das Härteten kann in einem erwärmen Formenhohlräum oder in Wärmeübertragungsvorrichtungen wie einem Heißluftofen, der gegebenenfalls mit einem Mikrowellenofen oder einem Bad, das ein erwärmtes, flüssiges Salzmedium enthält, kontinuierlich erfolgen.

[0037] Der hier verwendete Begriff "Schmelzpunkt" für ein Material ist als der höchste Peak von Haupt- und Sekundär-Schmelzpeaks definiert, die mittels DSC bestimmt werden, wie oben diskutiert ist. Techniken zur Bestimmung der Molmasse (Mn und Mw) und der Molmassenverteilung (MWD) finden sich im U.S.-Patent Nr. 4,540,753 sowie in Macromolecules 1988, Band 21, S. 3360.

[0038] Die "Zusammensetzungsverteilung" von Copolymeren kann mittels des folgenden Verfahrens gemessen werden. Etwa 30 g des Copolymers werden in kleine Würfel mit einer Kantenlänge von 1/8 inch geschnitten. Diese Würfel werden zusammen mit 50 mg Irganox 1076, einem von der Ciba-Geigy kommerziell erhältlichen Antioxidans, in eine dickwandige Glasflasche eingeführt, die mit einem Schraubverschluss verschlossen wird. Dann werden 425 ml Hexan (eine Mischung hauptsächlich aus Normal- und Iso-Isomeren) zum Inhalt der Flasche gegeben, und die verschlossene Flasche wird etwa 24 h lang auf etwa 23°C gehalten. Am Ende dieses Zeitpunkts wird die Lösung dekantiert, und der Rückstand wird weitere 24 h lang mit zusätzlichem Hexan behandelt. Am Ende dieses Zeitraums werden die beiden Hexanolösungen vereinigt und eingedampft, wodurch der bei 23°C lösliche Rückstand des Polymers erhalten wird. Zum Rückstand wird ausreichend Hexan gegeben, um das Volumen auf 425 ml zu bringen, und die Flasche wird 24 h lang in einem abgedeckten zirkulierenden Wasserbad auf etwa 31°C gehalten. Das lösliche Polymer wird dekantiert, und die zusätzliche Menge an Hexan wird weitere 24 h lang bei etwa 31°C zugegeben, bevor dekantiert wird. Auf diese Weise werden Fraktionen der Copolymerkomponente, die bei 40°C, 48°C, 55°C und 62°C löslich sind, bei Temperaturerhöhungen von etwa 8°C zwischen den Stufen erhalten. Weiterhin können Temperaturerhöhungen bis 95°C bewerkstelligt werden, wenn Heptan statt Hexan als Lösungsmittel für alle Temperaturen oberhalb von 60°C verwendet wird. Die löslichen Polymere werden getrocknet, abgewogen, und ihre Zusammensetzung wird mittels der unten beschriebenen Infrarot-Spektrophotometer-Techniken analysiert, beispielsweise auf den Ethylengehalt in Gewichtsprozent. Die löslichen Polymere werden getrocknet, gewogen und mittels der unten beschriebenen Infrarot-Spektrophotometer-Techniken hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie beispielsweise dem Ethylengehalt in Gewichtsprozent analysiert. Lösliche Fraktionen, die bei benachbarten Temperaturerhöhungen erhalten werden, sind in der Beschreibung oben die benachbarten Fraktionen. Von einem Polymer wird hier gesagt, dass es eine "schmale Zusammensetzungsverteilung" hat, wenn wenigstens 75 Gew.-% des Polymers in zwei benachbarten löslichen Fraktionen isoliert werden, wobei jede Fraktion eine Differenz der Zusammensetzung von nicht mehr als 20% des mittleren Monomergehaltes in Gewichtsprozent der mittleren ersten Polymerkomponente hat.

[0039] Bestimmte spezielle Ausführungsformen können ein Copolymer mit einer spezifizierten Ethylen-"Zusammensetzung" einschließen. Die Ethylen-Zusammensetzung eines Polymers kann wie folgt gemessen wer-

den. Eine dünne, homogene Folie wird bei einer Temperatur von etwa 150°C oder mehr gepresst, dann in einem Infrarot-Spektrophotometer Perkin Elmer PE 1760 montiert. Ein volles Spektrum der Probe von 600 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ wird aufgezeichnet, und die Monomer-Gewichtsprozent an Ethylen können nach der folgenden Gleichung berechnet werden: Ethylen-Gew.-% = 82,585 – 111,987X + 30,045X², wobei X das Verhältnis der Peakhöhe bei 1155 cm⁻¹ und der Peakhöhe entweder bei 722 cm⁻¹ oder 732 cm⁻¹, je nachdem, welcher Wert höher ist, ist. Die Konzentrationen der anderen Monomere im Polymer können ebenfalls mittels dieser Methode gemessen werden.

Anwendungen

[0040] Diese Erfindung umfasst bestimmte extrudierte elastomere Polymerprofile im Allgemeinen zur Verwendung als Fahrzeug-Dichtungssystem, insbesondere solche Dichtungssysteme, die als Scheibenfassungsprofil, Türdichtung oder Gürtelliniendichtung bekannt sind, die Verwendung solcher Dichtungssysteme in Fahrzeugen und die solche Systeme enthaltenden Fahrzeuge. Ebenfalls vorgesehen ist die Herstellung des Scheibenfassungsprofils, der Türdichtung oder der Gürtelliniendichtung, was eine Farbbegebung, eine Beschichtung mit niedriger Reibung, ein thermoplastisches Furnier oder ein thermoplastisches Zweistufen-Spritzgießverfahren einschließen kann. Die resultierenden Dichtungssysteme weisen Kombinationen von Eigenschaften auf, die sie gegenüber zuvor verfügbaren Profilen überlegen und einzigartig machen. Die hier offenbarten elastomeren Polymerprofile sind zur Verwendung bei der Herstellung bestimmter Klassen von Fahrzeug-Dichtungssystemen, Scheibenfassungsprofilen, Türdichtungen oder Gürtelliniendichtungen und Fahrzeugen, bei denen die Profile in Kombination mit thermoplastischen Elastomeren verwendet werden, besonders gut geeignet. Vorgesehene Fahrzeuge umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, PKW, LKW aller Größen, landwirtschaftliche Fahrzeuge, Züge und dergleichen.

[0041] In einem Kraftfahrzeug gibt es verschiedene Dichtungstypen mit verschiedenen Funktionen, die daher mit unterschiedlicher Struktur konstruiert sind. Zum Beispiel sind eine Türdichtung, ein Scheibenfassungsprofil und eine Gürtelliniendichtung am üblichsten:

1. Türdichtung, bei der drei verschiedene Kautschukcompounds verwendet werden können. Ein mikrozeluläres Profil befindet sich in Kontakt mit dem Rahmen der Kraftfahrzeugkarosserie, wodurch mittels Kompression eine ausreichende Abdichtung gegen Wasser, Luft und Fahrgeräusche bewirkt wird. Ein Metallträger-Verbundstoff, der gewöhnlich durch ein mit dem Kautschuk zusammen extrudiertes, biegsmes, gestanztes Metall verstellt wird, hält den Schaumstoffteil und ist weiterhin an der Fahrzeugkarosserie festgeklemmt. Weiche Gummilippen innerhalb des Metallträgers ergeben eine dichte Verbindung zwischen den Kautschukkomponenten und dem metallischen Rahmen des Fahrzeugs. Bisher sind Türdichtungen gewöhnlich hergestellt worden, indem Kautschuk vom EPDM-Typ gewöhnlich ohne Zugabe eines anderen Materials verwendet wurde.
2. Ein Scheibenfassungsprofil ist ein weiteres Profil, das aus einem Kautschuktyp besteht, der derartig extrudiert ist, dass die Scheibe während des Hochfahrvorgangs geführt wird und dann, wenn die Scheibe geschlossen ist, eine gute Isolierung gewährleistet. Die Bewegung im Kanal wird gewöhnlich durch eine Beflockung innerhalb des Kautschukanals erleichtert. Die Beflockung haftet mit einem härbaren Kleber üblicherweise auf der Grundlage von Chloropren am Kautschuk.
3. Eine innere oder äußere Gürtelliniendichtung ist ein Kautschukprofil, das gewöhnlich aus zwei gemeinsam extrudierten Teilen besteht: einem biegsmen Teil, der der Scheibe gegenüberliegt und wie oben modifiziert ist, damit die Bewegung des Glases erleichtert ist, und einem starren Teil, der gewöhnlich mit einem Metall, Stahl oder Aluminium, das mit dem Kautschukcompound gemeinsam extrudiert ist, verstellt ist.

[0042] Solche elastomeren Profile können in anderen Anwendungen als Kraftfahrzeuge, wie bei Eisenbahnwaggons, Gebäuden und Konstruktionen eingesetzt werden.

BEISPIELE

Charakterisierung von EPDM

TABELLE 1

Parameter	Einheiten	Test
EPDM-Konstruktionszusammensetzungen*		
Mooney-Viskosität	ML 1+4, 125 °C, MU	ASTM D 1646
Ethylen	Gew.-%	ASTM D 3900
Ethylidennorbornen	Gew.-%	ASTM D 6047

* Elastomeres Polymer aus Ethylen, α-Olefin, Dien-Monomeren

TABELLE 2

Eigenschaften des Compounds	Einheiten	Test
Mooney-Viskosität	ML 1+4, 100 °C, MU	ASTM D 1646
Mooney-Anvulkanisationszeit	T _{s2, 5 oder 10} , 125 °C, min	ASTM D 1646
Schwingrheometer (ODR) bei 180 °C, Bogen ±3°		ASTM D 2084
ML	dN·m	
MH	dN·m	
T _{s2}	min	
T ₉₀	min	
Härtungsgeschwindigkeit	dN·m min	
Physikalische Eigenschaften, pressgehärtet 10 min bei 180 °C		
Härte	Shore A	ISO 7619 - 1986
100-%-Modul	MPa	ISO 37 - 1977 Typ 2
Zugfestigkeit	MPa	ISO 37 - 1977 Typ 2
Reißdehnung	%	ISO 37 - 1977 Typ 2
Bleibende Verformung, pressgehärtet 8 min bei 180 °C, 22 h / 70 °C/25 % Durchbiegung	%	ISO 815-1972 (E)
Substrathaftung an thermoplastischen Elastomeren (Abziehen mit 100 mm/min)		Exxon-Test (siehe unten)
Reißkraft	MPa	
Reißdehnung	%	
Energie beim Reißen	mJ	

[0043] Die Polymerstruktur aus EPDM wird in einem Farrel-Labor-Innenmischer vom Tangentialtyp mit einer Kapazität von 1,6 l compoundiert. Masterbatches wurden in einem ersten Durchgang gemischt und dann durch die Zugabe von Härtungsmitteln in einem zweiten Durchgang fertiggestellt.

[0044] Labortests der Haftung von Kautschuk an Substraten erfolgten mit geformten Proben.

- Thermoplastisches Elastomer wird auf einer vollständig gehärteten, warmgehärteten, elastomeren EPDM-Unterlage geformt, das in eine Spezialform eingeführt wurde, die so konstruiert ist, dass sie den Materialfluss wie in einer Form für einen Endverschluss oder Eckteile simuliert. Diese Form hat Abmessungen von 60 × 60 × 3 mm. Die Injektionsbedingungen sind in Tabelle 3 beschrieben.

TABELLE 3

Injektionspress-Temperaturprofil	200 - 230 -260 -260 °C
Formtemperatur	40 °C
Injektionsgeschwindigkeit	150 mm/s
Injektionsdruck	35 bar
Nachinjektionsdruck	50 % des Anfangsdrucks
Nachinjektionszeit	10 s
Abkühlzeit	30 s

- Ein Adhäsionstest wird unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Reihe von S2-Hanteln wird senkrecht zum injizierten Material so gestanzt, dass die Hantel zur Hälfte aus dem thermoplastischen Elastomer und zur Hälfte aus dem elastomeren Material besteht. Die Klebekraft wird gemessen, indem die Hantel in einem Instron-Dehnungsmessgerät eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min auseinandergezogen wird.

Beispiel 1

[0045] In diesem Beispiel wird die Herstellung einer speziellen Verbundstruktur beschrieben, die eine Polymerstruktur (Folie) aus EPDM, das mit einer wirksamen Menge eines halbkristallinen, statistischen Klebstoff-Copolymers vermischt ist, die an einer anderen Polymerstruktur (Folie) haftet, die aus einem Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefin-Polymer dispergiert ist, besteht. Letzteres Blend wird unter der Marke Santoprene verkauft und ist von Advanced Elastomer Systems, L.P., erhältlich.

[0046] In diesem Beispiel wurden zwei EPDM-Polymerfolien hergestellt, die sich dadurch unterschieden, dass die zweite EPDM-Polymerfolie (Compound II) einen halbkristallinen, statistischen Copolymer-Klebstoff mit einer Mooney-Viskosität (ML 1 + 4, 125°C) von 12, einem Schmelzpunkt von 75°C, einem Propylengehalt von 84,9 mol-% und einem MFR von 2,8 g/10 min (190°C, 2,16 kg) einschloss, während die erste EPDM-Polymerfolie (Compound I) keines der Copolymeren aufwies. In Tabelle 4 sind die Bestandteile aufgeführt, die zur Herstellung von jeder der beiden EPDM-Folien verwendet wurden. In den Tabellen 5 und 6 sind die Eigenschaften der Polymerfolien aus EPDM aufgeführt. Dann wurden Folien aus den Compounds I und II an Folien geklebt, die aus einer Sorte des thermoplastischen Santoprene-Elastomers hergestellt wurden, das so formuliert war, dass es eine verbesserte Haftung an Konstruktionsharzen aufwies, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/37553 veröffentlicht ist. Die Klebeeigenschaften der resultierenden Verbundfolienstrukturen sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Verbundfolienstruktur, die das halbkristalline, statistische Copolymer einschloss, wies wesentlich verbesserte Haftungseigenschaften auf. Es wurde beispielsweise beobachtet, dass die Energie beim Reißen der Verklebung gegenüber der Verbundfolie, die das halbkristalline, statistische Copolymer nicht einschloss, um 50% erhöht war und den Defektmodus tatsächlich vom Adhäsiv- zum Kohäsivversagen (Versagen des thermoplastischen Grundwerkstoffs) sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhte Temperatur (70°C) verschob.

TABELLE 4

Compound-Batch in phr (Teile auf 100 Teile Kautschuk)	Compound I	Compound II
EPDM Vistalon™ 9500	100	100
SRC mit großer C3-Fraktion	0	25
Spheron™ 5000	130	130
Flexon™ 815	80	80
Zinkoxid	5	5
Stearinsäure	1	1
Calciumoxid 80 %	5	5
Schwefel	1,5	1,5
MBT (75 %)	0,8	0,8
DPTT (75 %)	1,3	1,3
ZDBDC (80 %)	1,3	1,3
DPG	0,5	0,5
Gesamtgewicht	326,4	351,4

[0047] Die Rheologie der Compounds und die Härtungsmerkmale sind in Tabelle 5 beschrieben.

TABELLE 5

Mooney-Viskosität ML (1+4), 100 °C, M.U.	57	43
Mooney-Anvulkanisationszeit, 125 °C Ts5, min	4,5	5,5
ODR ± 3°-Bogen, 180 °C		
ML, dN·m	9	6
MH, dN·m	68	49
MH - ML, dN·m	59	43
Ts ₂ , min	0,5	0,6
T ₉₀ , min	2,0	2,5
Härtungsgeschwindigkeit, dN·m/min	99	58

[0048] Physikalische Eigenschaften des warmgehärteten, elastomeren Compounds sind nach einem 5-minütigen Härteten bei 180°C in einer Presse gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 beschrieben.

TABELLE 6

Physikalische Eigenschaften, 5 min lang bei 180 °C unter Pressen gehärtet	Compound I	Compound II
Härte, Shore A	71	71
100-%-Modul, MPa	4,7	4,2
Zugfestigkeit, MPa	11	9,6
Reißdehnung, %	255	265
Bleibende Verformung 22 h/70 °C/25 % Verf., %	23	53

[0049] Das thermoplastische Elastomer ist von Advanced Elastomer System erhältlich (Blend aus dynamisch gehärtetem EPDM, das in einer Matrix aus thermoplastischen Polyolefinpolymeren dispergiert ist) und ist in der vom Hersteller bezogenen Form ohne ein Compoundieren einsetzbar; es hat die in Tabelle 7 beschriebenen physikalischen Eigenschaften.

TABELLE 7

Zugfestigkeit, MPa	3,9
Reißdehnung, %	680
Energie beim Reißen, mJ	2650

[0050] Ergebnisse zur Adhäsion sind in Tabelle 8 beschrieben:

TABELLE 8

Elastomerer Kautschuk	Warmgehärteter Bezugs-Compound	Modifizierter warmgehärteter Compound
Thermoplastisches Elastomer	Santoprene TPE	Santoprene TPE
Test bei 23 °C		
Adhäsionskraft, MPa	3,1	3,5
Reißdehnung, %	520	670
Energie beim Reißen, mJ	1570	2350
Test bei 70 °C		
Reißkraft, MPa	1,2	1,5
Reißdehnung, %	345	490
Energie beim Reißen, mJ	413	730

[0051] Ein Kohäsivversagen (Reißen im Teil des thermoplastischen Elastomers) wird erhalten, wenn ein elastomeres Material verwendet wird, das mit einem Elastomer modifiziert ist, das einen großen Propylenanteil enthält. Dies wird sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70°C erreicht.

Beispiel 2

[0052] Verbundstrukturen werden aus einem ersten Polymer von EPDM hergestellt, an ein zweites Polymer

aus einem Blend aus dynamisch vulkanisiertem EPDM, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefin-Polymer dispergiert ist, geklebt. Beim zweiten Polymer handelte es sich um eine Allzweckqualität eines thermoplastischen Elastomers ohne verstärkte Klebeeigenschaften (thermoplastisches Santoprene-Vulkansatz von Advanced Elastomer Systems, L.P.).

[0053] In diesem Beispiel umfassten sowohl das erste als auch das zweite Polymer das in Beispiel 1 beschriebene halbkristalline, statistische Copolymer (SRC). Die Menge des halbkristallinen, statistischen Copolymers im ersten Polymer (EPDM) wurde konstant auf 25 phr gehalten. Die Menge des halbkristallinen, statistischen Copolymers im zweiten Polymer wurde variiert, indem ein Teil des thermoplastischen Polyolefin-Polymers (Polypropylen) durch das halbkristalline, statistische Polymer ersetzt wurde. Die Menge des halbkristallinen, statistischen Copolymers im zweiten Polymer wurde über den Bereich von 0 bis 35 Gew.-% des Gewichts des thermoplastischen Polyolefin-Polymers im zweiten Polymer variiert.

[0054] Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Verbundstrukturen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Strukturen, die das halbkristalline, statistische Copolymer sowohl in der ersten als auch in der zweiten Polymerkomponente einschlossen, wiesen bei Raumtemperatur gegenüber dem Composit, das nur die EPDM-Komponente des halbkristallinen, statistischen Copolymers einschloss, wesentlich verbesserte Klebe-eigenschaften auf.

TABELLE 9

Probe	SRC ¹ im EPDM (phr)	SRC im TPE (Gew.-%)	Modul ² (100 %)	Reiß-dehnung ² (%)	Reiß-festigkeit ² (MPa)	Energie ³ (mJ)
3	25	0	2,8	104	2,8	294
4	25	10	2,5	170	3	503
5	25	15	2,8	148	3,2	474
6	25	17,5	2,6	481	6,3	3030
7	25	25	2,1	401	4,3	1730
8	25	30	1,8	352	3,5	1216
9	25	35	1,8	457	4,8	2194

¹ halbkristallines, statistisches Copolymer

² ASTM D412-92 bei 23°C

³ Reißfestigkeit × Reißdehnung

Patentansprüche

1. Verbundkonstruktion, umfassend:
 - (a) eine erste Polymerkonstruktion, umfassend
 - (i) ein vollständig vernetztes, warmgehärtetes Ethylen- α -Olefin-Dien-Monomer-Copolymer (EPDM) und
 - (ii) 5 bis 50 phr eines halbkristallinen, statistischen Copolymers, das 70 bis 88 mol-% Propyleneinheiten und α -Olefineinheiten mit 2 Kohlenstoffatomen oder von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen einschließt, und mit einer Kristallinität, die 2 bis 65% der Kristallinität von isotaktischem Propylen-Homopolymer entspricht, verklebt mit
 - (b) einer zweiten Polymerkonstruktion, die ein dynamisch vulkanisiertes, elastomeres Material umfasst, das in einer Matrix aus einem thermoplastischen Polyolefinpolymer dispergiert ist.
2. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, wobei das halbkristalline, statistische Copolymer in einer Menge von 15 bis 30 Teilen auf 100 Teile des elastomeren Materials vorhanden ist.
3. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, wobei das elastomere Material in der zweiten Polymerkonstruktion EPDM ist.
4. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, wobei die zweite Polymerkonstruktion ein dynamisch vulkani-

siertes EPDM ist, das in einer Matrix aus einem Propylenpolymer dispergiert ist.

5. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, wobei die erste Polymerkonstruktion und die zweite Polymerkonstruktion beide Folien sind.

6. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, die eine elastomere Dichtungskonstruktion für ein Kraftfahrzeug ist.

7. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, ausgewählt aus Kraftfahrzeug-Glasscheibenfassungsprofilen, -Türdichtungen, -Gürtelliniendichtungen, -Isolierung, -Dachdichtungen, -Kofferraumdichtungen und -Motorhaubendichtungen.

8. Verbundkonstruktion nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polyolefinpolymer der zweiten Polymerkonstruktion (b) auch 5 bis 50 Gew.-% des halbkristallinen, statistischen Copolymers, bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Polyolefinpolymers in (b), enthält.

9. Verbundkonstruktion nach Anspruch 8, wobei das halbkristalline, statistische Copolymer in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-% in der zweiten Polymerkonstruktion vorhanden ist.

10. Verbundkonstruktion nach Anspruch 8, wobei das elastomere Material in der zweiten Polymerkonstruktion EPDM ist.

11. Verbundkonstruktion nach Anspruch 8, wobei die zweite Polymerkonstruktion ein dynamisch vulkanisiertes EPDM ist, das in einer Matrix aus einem Propylenpolymer dispergiert ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen