



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 05 113 T2 2004.01.15**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 992 538 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 05 113.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 115 891.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.01.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.01.2004**

(51) Int Cl.7: **C08L 23/02**

**C08L 51/00, C08L 23/22**

(30) Unionspriorität:

**141223                      27.08.1998                      US**

(73) Patentinhaber:

**Advanced Elastomer Systems, L.P., Akron, Ohio,  
US**

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Ouhadi, Trazollah, 4020 Liege, BE; Wang, Donald  
S. T., Akron, Ohio 44321, US; Schacht, Paul A.,  
Akron, Ohio 44313, US**

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische Elastomer Vulkanisate enthaltend ein sternförmig verzweigter Kautschuk**

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 eingelegt, 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**

## Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine härtbare Zusammensetzung, umfassend ein thermoplastisches Polyolefinharz und einen härtbaren, sternförmigen Kautschuk, und ein thermoplastisches, elastomeres Vulkanisat, das durch dynamisches Vulkanisieren der härtbaren Zusammensetzung in Gegenwart eines geeigneten Härtungsmittels daraus erhältlich ist. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf geformte Gegenstände, welche das Vulkanisat umfassen.

## Hintergrund/Stand der Technik

[0002] Polymerblends, die eine Kombination von sowohl thermoplastischen als auch elastischen Eigenschaften aufweisen (thermoplastische Elastomere, TPE) werden im allgemeinen erhalten, indem man ein thermoplastisches Polyolefin mit einer elastomeren Zusammensetzung (Kautschuk) auf derartige Weise vermischt, dass das Elastomer innig und gleichmäßig als diskrete teilchenförmige Phase in einer kontinuierlichen Phase des Thermoplasten dispergiert wird. Eine frühe Arbeit mit vulkanisierten Zusammensetzungen findet man im US Patent Nr. 3,037,954 an Gessler, welches die statische Vulkanisation sowie die Technik der dynamischen Vulkanisation offenbart, bei der ein vulkanisierbares Elastomer in einem harzartigen thermoplastischen Polymer dispergiert wird, und das Elastomer gehärtet wird, während das Polymerblend auf kontinuierliche Weise einem Vermischen und Scheren unterzogen wird. Die sich ergebende Zusammensetzung (thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat "TPV") ist eine Mikrogel-Dispersion aus gehärtetem Elastomer, wie Butylkautschuk, chloriertem Butylkautschuk, Polybutadien oder Polyisobutylen, in einer nicht gehärteten Matrix aus thermoplastischem Polymer wie Polypropylen. Seitdem hat die Technologie beträchtliche Fortschritte gemacht.

[0003] Das US Patent Nr. 3,037,954 offenbart Zusammensetzungen, umfassend Polypropylen und einen Kautschuk, wie u. a. Butylkautschuk, chlorierten Butylkautschuk, Polybutadien, Polychloropren und Polyisobutylen.

[0004] Die US Patente Nr. 3,758,643 und 3,806,558 offenbaren Polymerblends, die ein thermoplastisches Olefinharz und einen Olefin-Copolymer-Kautschuk umfassen, wobei der Kautschuk auf dynamische Weise zu einem partiellen Härtungszustand gehärtet wird. Die Zusammensetzungen können erneut verarbeitet werden, jedoch sind die möglichen Anwendungen solcher Blends eingeschränkt, und zwar aufgrund ihrer hohen bleibenden Verformung und/oder ihrer niedrigen Erweichungstemperatur, die sich aus der nur partiellen Härtung des Kautschuks ergeben. Weiterhin lässt sich die in solchen Blends verwendete partielle Peroxid-Härtung – vom Standpunkt der Vollständigkeit der Umsetzung aus gesehen – schwierig steuern, wodurch sich von Ansatz zu Ansatz Variationen der Produkteigenschaften ergeben.

[0005] Die Japanische Patentanmeldung 85,530/87 offenbart eine DVA-Zusammensetzung, die ein kristallines Polypropylen als Matrix und zwei Elastomere einschließt: einen Brombutyl-Kautschuk und einen Olefin-Copolymerkautschuk, wie EPM- oder EPDM Kautschuk.

[0006] Das US Patent Nr. 4,130,5334 offenbart elastoplastische Zusammensetzungen, die Blends eines vernetzten Butylkautschuks und eines thermoplastischen Polyolefinharzes umfassen. Die offenbarten Blends umfassen 20 bis 45 Gewichtsteile des thermoplastischen, kristallinen Polyolefinharzes und 80 bis 55 Gewichtsteile Butylkautschuk, Chlorbutylkautschuk oder Brombutylkautschuk pro 100 Gewichtsteile Polyolefin und Kautschuk.

[0007] Das US Patent Nr. 4,810,752 offenbart eine thermoplastische Elastomer-Zusammensetzung, umfassend einen Halogenbutylkautschuk, der in Gegenwart einer Mischung aus einem Polyolefin und einem thermoplastischen elastomeren Blockcopolymer wie SIS, SEES oder SBS gehärtet wird.

[0008] Das US Patent Nr. 4,916,180 offenbart eine thermoplastische Elastomer-Zusammensetzung, die einen Butylterpolymer-Kautschuk und Polypropylen umfasst. Der Kautschuk wird mit einem Peroxid-Härtungsmittel gehärtet. Das Butylterpolymer umfasst einen großen Anteil an Isobutylen, einen großen Anteil an Isopren und einen geringen Anteil an einem aromatischen Divinyl-Monomer der Formel  $R-CR=CR-X-CR=CR-R$ , in der X ein aromatischer Kern ist, und R unabhängig aus Wasserstoff oder  $C_{1-5}$ -Alkyl ausgewählt ist.

[0009] Die Europäische Patentanmeldung 0 320 263 (veröffentlicht am 14. Juni 1989) offenbart das Einführen einer Verzweigung in  $C_4$ - $C_7$ -Isoolefin-Homopolymer-Kautschuk, Butylcopolymer-Kautschuk, halogenierten Copolymer-Kautschuk ( $C_4$ - $C_7$ -Isoolefin/konjugiertes  $C_4$ - $C_{14}$ -Dien) und deren Mischungen durch Umsetzung mit einem funktionellen Reagens, d. h. einem Verzweigungsmittel, um die Molmassenverteilung zu modifizieren. Die Modifizierung der Molmassenverteilung dieser Kautschuke wird erreicht, indem man während der Polymerisation der Polymere eine wirksame Menge eines funktionellen Reagenzes einführt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polymeren und Copolymeren, die funktionelle Gruppen umfassen, welche zur Copolymerisation oder zur Bildung einer chemischen Bindung mit dem Produktpolymer befähigt sind, wobei die funktionelle Gruppe kationisch aktives Halogen oder eine kationisch aktive Nichtsättigung umfasst, und solche

Polymere und Copolymere vorzugsweise einen in einem lyophilen Polymerisationsverdünnungsmittel löslichen Rest umfassen. Die so erhaltenen Copolymere werden als "sternförmig verzweigte Copolymer-Kautschuke" oder als "sternförmig verzweigte Butylkautschuke" bezeichnet und können halogeniert sein.

[0010] Das US Patent Nr. 5,286,804 und die Internationale Patentanmeldung WO 91/13102 offenbaren ein verbessertes Verfahren zur Halogenierung sternförmig verzweigter Butylkautschuke.

[0011] Die thermoplastischen Elastomer Vulkanisate, die auf in der Technik bekannten Butyl- und halogenierten Butylkautschuken basieren, zeigen jedoch Einschränkungen in Bezug auf das Gleichgewicht von physikalischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung beim Reißen) und Verarbeitbarkeit, d. h. der Möglichkeit, geformte Gegenstände nach dem Spritzgießen, der Extrusion und dem Blasformen zu erhalten, die keinen Defekt, wie auf der Oberfläche an den Kanten aufweisen. Auch wurde gefunden, dass das Herstellungsverfahren dieser auf Butyl- und halogenierten Butylkautschuken basierenden thermoplastischen Elastomere schwierig und kompliziert ist und ein intensives Vermischen erfordert.

[0012] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine härtbare Zusammensetzung bereitzustellen, umfassend ein thermoplastisches Polyolefinharz und einen Kautschuk, die in ein thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat überführt werden kann, das ein verbessertes Gleichgewicht von physikalischen Eigenschaften und eine überlegene Verarbeitbarkeit aufweist. Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein thermoplastisches Elastomer bereitzustellen, das nicht nur auf Butylderivaten sondern auch auf halogenierten Derivaten basiert, welches leicht hergestellt und unter Verwendung aller Verarbeitungsvorrichtungen, wie Extrusion, Spritzgießen und Blasformen, leicht verarbeitet werden kann, wobei sich ein ausgezeichnetes Aussehen der Gegenstände ergibt.

#### Beschreibung der Erfindung

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass wenn Blends eines thermoplastischen Polyolefinharzes und eines härtbaren sternförmig verzweigten Kautschuks (Copolymers) in Gegenwart eines geeigneten Härtungsmittels oder Härtungssystems dynamisch gehärtet werden, dieselben eine bessere Verarbeitbarkeit ergeben, und die Gegenstände, die das gehärtete Vulkanisat umfassen, eine glattere Oberfläche (bessere Oberflächenbewertung) aufzeigen, verglichen mit herkömmlichen Butylkautschuken oder halogenierten Butylkautschuken. Es wurde gefunden, dass die Qualität der Extrusion, die ein Schlüsselparameter für den kommerziellen Erfolg eines thermoplastischen Elastomers ist, beträchtlich verbessert ist.

[0014] Die thermoplastischen Elastomere der vorliegenden Erfindung haben die wohlbekannteren funktionellen Eigenschaften, die konventionellem Butylkautschuks innewohnen, wie Undurchlässigkeit, Wärme/Biegebeständigkeit und Dämpfung, welche thermoplastischen Elastomeren gleichwertig sind, die mit herkömmlichen Butylkautschuken hergestellt werden.

[0015] Im Einzelnen bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine härtbare Zusammensetzung, umfassend ein Blend aus

- (i) einem thermoplastischen Polyolefinharz und
- (ii) einem härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuk.

[0016] Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat, das aus der wie oben definierten härtbaren Zusammensetzung durch dynamisches Härten des Kautschuks in Gegenwart eines geeigneten Härtungsmittels oder Härtungssystems unter Scherbedingungen bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der thermoplastischen Komponente erhältlich ist.

#### Thermoplastisches Polyolefinharz

[0017] Polyolefine, die zur Verwendung in den thermoplastischen Elastomer-Blends der Erfindung geeignet sind, schließen thermoplastische, kristalline Polyolefin-Homopolymere und – Copolymere ein. Sie werden wünschenswerterweise aus Monoolefin-Monomeren mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen, Mischungen derselben und Copolymeren derselben mit (Meth)acrylaten und/oder Vinylacetaten hergestellt. Bevorzugt werden jedoch Monomere mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei Propylen am meisten bevorzugt wird. Der in der Beschreibung und in den Ansprüchen verwendete Ausdruck Polypropylen (PP) schließt Homopolymere von Propylen sowie Reaktor-Copolymere von Polypropylen ein, die 1 bis 40 Gew.-% Ethylen oder ein  $\alpha$ -Olefin-Comonomer mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und Mischungen derselben enthalten können. Ein statistisches Propylen-Copolymer mit einem oder mehreren Comonomeren, ausgewählt aus Ethylen oder einem  $\alpha$ -Olefin mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, kann allein und/oder mit anderen oben beschriebenen Polypropylenen verwendet werden. Das Polypropylen kann hochkristallines, isotaktisches oder syndiotaktisches Polypropylen sein. Das in der Erfindung verwendete Polypropylen kann entweder durch ein Ziegler-Natta-Katalysesystem oder ein Einzelstellen (Single-Site)-Katalysesystem hergestellt werden. Im Handel erhältliche Polyolefine

können in der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet werden. Weitere Polyolefine, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind Polyethylene hoher Dichte, Polyethylene niedriger Dichte, lineare Polyethylene niedriger Dichte, Polyethylene sehr niedriger Dichte (einschließlich solcher, die mit dem Single-Site-Katalysatorsystem hergestellt werden), Polyethylene und Copolymere von Ethylen mit (Meth)acrylaten und/oder Vinylacetaten.

### Sternförmig verzweigter Kautschuk

[0018] Im Folgenden wird "sternförmig verzweigter Kautschuk" in einer Form verwendet, die mit "sternförmig verzweigtem Copolymer" oder "sternförmig verzweigtem Copolymer-Kautschuk" austauschbar ist. In der Technik werden sternförmig verzweigte Kautschuke oft als "sternförmig verzweigter Butylkautschuk" oder als "sternförmig verzweigtes Butyl" bezeichnet.

[0019] Sternförmig verzweigte Kautschuke, die Halogenierung derselben, Herstellungsverfahren derselben und weiterer technischer Hintergrund werden ausführlich in der europäischen Patentanmeldung EP-0 320 263, im Paper Nr. 21 mit dem Titel "Star-branched Butyl, A Novel Butyl Rubber For Improved Processability", das von H.C. Wang bei Rubber Division of the American Chemical Society, Mexico City, Mexico, 9.-12. Mai 1989 präsentiert wurde, und den darin aufgeführten Literaturstellen offenbart. Weiterhin wird auf das US Patent Nr. 5,286,804 und die Internationale Patentanmeldung WO 91/13102 und die darin aufgeführten Literaturstellen Bezug genommen. Die sternförmig verzweigten Kautschuke enthalten langverzweigte Strukturen, indem man während der Polymerisation des C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Multiolefins eine wirksame Menge eines kationisch funktionellen Reagenzes einfügt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polymeren und Copolymeren, die funktionelle Gruppen umfassen, die zur Copolymerisation oder zur Bildung einer chemischen Bindung mit dem Produktpolymer befähigt sind, wobei die funktionelle Gruppe kationisch aktives Halogen oder eine kationisch aktive Nichtsättigung umfasst, und solche Polymere und Copolymere vorzugsweise einen in einem lyophilen Polymerisationsverdünnungsmittel löslichen Rest umfassen.

[0020] Klassen von funktionellen polymeren Reagenzien, die zum Erhalten der sternförmig verzweigten Kautschuke brauchbar sind, werden durch die folgenden Formeln (I) bis (III) dargestellt:



wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe darstellen,

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylengruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe darstellen,

X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom darstellt, und

m eine ganze Zahl von 4 bis 100 darstellt.

[0021] Als Alkylgruppen R<sub>1</sub> bis R<sub>3</sub> werden die Methyl- oder Ethylgruppe am meisten bevorzugt, und als R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> werden die Methylen- und Ethylengruppe am meisten bevorzugt.

[0022] Geeignete Reagenzien in dieser Klasse schließen chlorierten Butylkautschuk und bromierten Butylkautschuk ein.



wobei

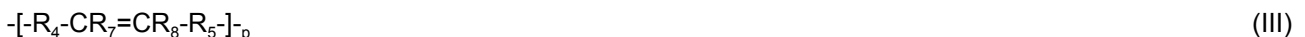
R<sub>6</sub> eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, oder eine Arylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> und X wie oben gemäß der Formel (I) definiert sind,

n eine ganze Zahl von 4 bis 100 darstellt.

[0023] Am meisten bevorzugte Arylgruppen für R<sub>1</sub> sind die Phenyl- oder Tolylylgruppe.

[0024] Geeignete Reagenzien in dieser Klasse schließen hydrochloriertes Polyisopren, hydrobromiertes Polyisopren, Isobutylen-Vinylbenzylchlorid-Copolymer und chloriertes Polystyrol ein.



wobei  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_{15}$ -Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, eine Arylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, oder eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe darstellen,  $R_4$  und  $R_5$  wie oben gemäß der Formel (I) definiert sind,  $p$  eine ganze Zahl von 7 bis 1000 darstellt.

[0025] Die am meisten bevorzugten Alkenylgruppen für  $R_7$  und  $R_8$  sind Ethenyl und Propenyl.

[0026] Geeignete Reagenzien in dieser Klasse schließen Polybutadien, Polyisopren und Polypiperylen ein.

[0027] Insbesondere umfasst das kationisch funktionelle Reagens, welches eine kationisch aktive Nichtsättigung umfasst, ein Polydien und ein partiell hydriertes Polydien, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polybutadien, Polyisopren, Polypiperylen, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dienmonomer-Kautschuk, Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren. Mehr bevorzugt umfasst das Reagens weiterhin einen Anteil, der in einem lyophilen Polymerisationsverdünnungsmittel löslich ist. Beispiele umfassen Polystyrol, das eine kationisch aktive Halogen-Funktionalität umfasst, oder ein hydrohalogeniertes Styrol-Isopren-Styrol-Triblockpolymer, wobei das Triblockpolymer vorzugsweise ein Zahlenmittel der Molmasse von 100 000 bis 300 000 hat, der zentrale Polyisoprenblock vor der Hydrohalogenierung 1 bis 10 Gew.-% des Triblockpolymers ausmacht, und die anschließende Hydrohalogenierung 0,1 bis 1,0 Gew.-% Halogen enthält.

[0028] Die reaktiven Verzweigungsmittel, die zur Herstellung der sternförmig verzweigten Polymere verwendet werden sollen, liegen während der Polymerisation des Isomonoolefins und der Multiolefin-Monomere vor. Im allgemeinen liegen solche Reagenzien in einer Menge vor – bezogen auf die Monomere – von mehr als 0,3 Gew.-%, z. B. 0,3 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 0,35 Gew.-%, z. B. 0,35 bis 2,8 Gew.-%, mehr bevorzugt von mehr als 0,4 bis 2,7 Gew.-%, z. B. 0,45 bis 2,6 Gew.-%, z. B. mehr als 0,5 Gew.-%, z. B. 0,5 bis 5,0 Gew.-%. Reagenzien, die nicht übermäßig reaktiv sind, können in einem kommerziellen Verfahren z. B. mit 1,1 bis 2,0 Gew.-% verwendet werden. Der sternförmig verzweigte Kautschuk kann weiterhin halogeniert werden, wie im US Patent Nr. 5,286,804 oder in der Internationalen Patentanmeldung WO 91/13102 beschrieben wird, und er kann chemisch gebundenes Chlor, Brom oder Iod enthalten. Der Kautschuk kann 0,05 bis 5 Gew.-% chemisch gebundenes Halogen umfassen. Wenn das Halogen Chlor ist, reicht die bevorzugte Menge an chemisch gebundenem Chlor von 0,1 bis 2,0 Gew.-%. Wenn das Halogen Brom ist, reicht die bevorzugte Menge an chemisch gebundenem Brom von 0,2 bis 4,0 Gew.-%.

[0029] Der sternförmig verzweigte Kautschuk enthält weniger als 30 Gew.-% des konjugierten Multiolefins, bezogen auf die Gesamtmenge von Isomonoolefin und konjugiertem Multiolefin. Vorzugsweise umfasst der sternförmig verzweigte Kautschuk 85 bis 99,5 Gew.-% des  $C_4$ - $C_7$ -Isomonoolefins und 15 bis 0,5 Gew.-% des Multiolefins, bezogen auf die Menge des Isomonoolefins und des konjugierten Multiolefins (Beschickungsgemisch).

[0030] Ein bevorzugtes  $C_4$ - $C_7$ -Isomonoolefin ist Isobutylen; bevorzugte  $C_4$ - $C_{14}$ -Multiolefine sind aus Isopren, Butadien, Dimethylbutadien und Piperylen ausgewählt. Anstelle der  $C_4$ - $C_{14}$ -Multiolefine können auch  $p$ - $C_1$ - $C_4$ -Alkylstyrol oder vorzugsweise sein halogeniertes Derivat, das 0,1 bis 10 Gew.-% Halogen wie Chlor oder Brom enthält, verwendet werden.

[0031] Das Blend, umfassend das thermoplastische Polyolefinharz (i) und den härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuk (ii), umfasst 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 65 Gew.-%, mehr bevorzugt 22 bis 55 Gew.-% des thermoplastischen Polyolefinharzes (i) und 85 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 82 bis 35 Gew.-%, mehr bevorzugt 78 bis 45 Gew.-% des härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuks (ii), bezogen auf die Mengen von (i) und (ii). Die gleichen Mengen gelten für das Vulkanisat, in welchem der härtbare, sternförmig verzweigte Kautschuk durch ein geeignetes Härtungsmittel oder ein geeignetes Härtungssystem, wie nachstehend beschrieben wird, teilweise oder vollständig gehärtet wurde.

#### Additive

[0032] Zusätzlich zu ihrer Polymer-Komponente, d. h. dem thermoplastischen Polyolefinharz und dem sternförmig verzweigten Kautschuk, kann die thermoplastische Elastomer-Vulkanisat (TPV)-Zusammensetzung der Erfindung als Additiv verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Kautschuk-Verfahrensöle, Kompatibilisierungsmittel der Kautschukphase/thermoplastischen Phase, Gleitmittel (z. B. Oleamid), Antiblockierungsmittel, antistatische Mittel, Wachse, Kupplungsmittel für die Füllstoffe und/oder für das Pigment, Treibmittel, Pigmente, Flammverzögerungsmittel und andere Verfahrenshilfsmittel enthalten, die in der Technik der Kautschuk-Kompoundierung bekannt sind. Die Pigmente und Füllstoffe können bis zu 50 Gew.-% der gesamten vulkanisierten Zusammensetzung ausmachen, bezogen auf die Polymer-Komponenten und Additive, vorzugsweise machen Pigmente und Füllstoffe bis zu 40 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung aus. Die Gesamtmenge an Additiven, einschließlich der Pigmente und Füllstoffe kann bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, ausmachen.

[0033] Füllstoffe können anorganische Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Tone, Siliciumdioxid, Talkum, Titandi-

oxid oder Ruß sein. Jeder Typ von Ruß kann verwendet werden, wie Kanalruß, Ofenruß, thermische Ruße, Acetylenruß und Lampenruß.

[0034] Kautschuk-Verfahrensöle haben bestimmte ASTM-Bezeichnungen, und zwar in Abhängigkeit davon, ob sie unter die Klasse der paraffinischen, naphthenischen oder der aromatischen Verfahrensöle fallen. Sie leiten sich von Erdölfraktionen ab. Der Typ des verwendeten Verfahrensöls ist derjenige, der üblicherweise in Verbindung mit der Kautschuk-Komponente verwendet wird. Der fachmännische Kautschukchemiker wird erkennen, welcher Öltyp bei einem bestimmten Kautschuk verwendet werden sollte. Die Menge des verwendeten Kautschuk-Verfahrensöls bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Kautschuk – sowohl gehärteten als auch nicht gehärteten Kautschuk – und kann als das Gewichtsverhältnis von Verfahrensöl zu Gesamtkautschuk in dem TPV definiert werden. Dieses Verhältnis kann von 0 bis 4 : 1, vorzugsweise von 0,4 : 1 bis 3,5 : 1, mehr bevorzugt von 0,8 : 1 bis 3,2 : 1 variieren. Größere Mengen an Verfahrensöl können verwendet werden, wobei der sich ergebende Effekt eine reduzierte physikalische Festigkeit der Zusammensetzung ist. Öle, die von Ölen auf Erdölbasis verschieden sind, wie Öle, die sich von Kohleteer und Kienteer ableiten, können auch verwendet werden. Zusätzlich zu Kautschuk-Verfahrensölen, die sich vom Erdöl ableiten, können organische Ester und andere synthetische Weichmacher verwendet werden. Weiterhin können die synthetischen Polyolefine niedriger Molmasse, wie  $\alpha$ -olefinisches Verfahrensöl und niedermolekulares Polybuten, als Verfahrensöl verwendet werden.

[0035] Der Anteil des oben definierten Verfahrensöls schließt das Extenderöl, das in dem Kautschuk enthalten sein kann, plus zusätzliches Öl ein, das während der Herstellung des thermoplastischen Elastomers zugegeben wurde.

[0036] Antioxidationsmittel können in der Zusammensetzung der Erfindung verwendet werden. Das bestimmte verwendete Antioxidationsmittel hängt von den verwendeten Kautschuken ab, und mehr als ein Typ desselben kann erforderlich sein. Die richtige Auswahl derselben erfolgt auf der Basis der Kenntnisse des durchschnittlichen Fachmanns der Kautschuk- und Thermoplasten-Verarbeitung. Antioxidationsmittel fallen im allgemeinen in die Klasse von chemischen Schutzvorrichtungen oder physikalischen Schutzvorrichtungen.

[0037] Physikalische Schutzvorrichtungen werden verwendet, wenn eine geringe Bewegung in dem Teil vorliegen muss, das aus der Zusammensetzung hergestellt werden soll. Die physikalischen Antioxidationsmittel schließen Erdölwachs-Gemische und mikrokristalline Wachse ein. Diese im allgemeinen wachsartigen Materialien verleihen der Oberfläche des Kautschukteils ein "Blühen" und bilden eine Schutzschicht, um das Teil vor Sauerstoff oder Ozon abzuschirmen.

[0038] Die chemischen Schutzvorrichtungen fallen im allgemeinen in drei chemische Gruppen: sekundäre Amine, Phenole und Phosphite. Erläuternde, nichteinschränkende Beispiele von Antioxidationsmitteln, die in der Praxis der Erfindung brauchbar sind, sind gehinderte Phenole, Aminophenole, Hydrochinone, Alkyldiamine und Amin-Kondensationsprodukte. Weitere Beispiele dieser und anderer Typen von Antioxidationsmitteln sind Styrolphenol; 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert-butylphenol); 2,6'-Di-tert-butyl-dimethylamino-p-cresol, Hydrochinonmonobenzylether, octyliertes Diphenylamin, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, N,N'-Diphenylethylendiamin, Aldol- $\alpha$ -naphthylamin und N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin.

### Härtungssystem

[0039] Die Zusammensetzung der Erfindung, die Kautschuk-Komponente des TPV, wird teilweise oder vollständig vulkanisiert/vernetzt. Der Fachmann kann die richtigen Mengen, die Typen von Härtungssystemen und die Vulkanisationsbedingungen abschätzen, die erforderlich sind, um die teilweise oder vollständige Vulkanisation des Kautschuks durchzuführen. Der Kautschuk kann unter Verwendung variierender Mengen an Härtungsmitteln, variierender Temperaturen und variierender Härtungszeiten vulkanisiert werden, um die optimale teilweise oder vollständige Vernetzung zu erhalten. Jedes bekannte Härtungssystem kann verwendet werden, solange es unter den Vulkanisationsbedingungen für den zu verwendenden Kautschuk geeignet ist und mit der thermoplastischen Polyolefinharz-Komponente des TPV verträglich ist. Diese Härtungsmittel schließen Schwefel, Schwefeldonatoren, Metalloxide, Harzsysteme und hochenergetische Strahlung ein, sowohl mit als auch ohne Beschleuniger und Co-Reagenzien.

[0040] Organische Peroxide mit einem zweckmäßigen wohlbekannten Co-Reagens können als Härtungssystem verwendet werden, außer wenn der Butylkautschuk ein nicht halogenerter Butylkautschuk ist. Die Rolle des Co-Reagenzes im Peroxid-Härtungssystem besteht darin, den Härtungszustand zu verstärken und den Kettenfragmentierungseffekt oder den Aufspaltungseffekt zu verhindern. Spezielle Beispiele brauchbarer organischer Peroxide werden aus den folgenden ausgewählt: Octanoylperoxid, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, Tert-butylperoxyoctoat, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Tert-butylperoxybenzoat, Methylethylketonperoxid, Dicumylperoxid, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, Di-tert-butylperoxyphthalat, tert-Butylcumylperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Tert-butylperoxypivalat, 3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid, 1,1-Bis(tertbutylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan

und Azo-Verbindungen wie Azobisisobutyronitril.

[0041] Die auf Peroxid basierenden Härtungssysteme können mit oder ohne Co-Reagenzien, wie Ethylendimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Divinylbenzol, Diallylitaconat, Triallylcyanurat, Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und m-Phenylen-bis-maleinimid (HVA-2), verwendet werden.

[0042] Phenolharz-Härtungsmittel werden für die Herstellung des thermoplastischen Elastomer-Vulkanisats der Erfindung bevorzugt, und solche Härtungssysteme sind in der Technik und Literatur der Vulkanisation von Kautschuken wohlbekannt. Ihre Verwendung in vulkanisierten Zusammensetzungen wird vollständiger im US Patent Nr. 4,311,628 beschrieben.

[0043] Ein Grundbestandteil eines solchen Systems ist ein phenolisches Härtungsharz, das durch Kondensation von Halogen-substituiertem Phenol, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-substituiertem Phenol oder nicht substituiertem Phenol mit einem Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd, in einem alkalischen Medium hergestellt wird, oder das durch Kondensation bifunktionaler Phenoldialkohole hergestellt wird. Dimethylolphenole, die in der para-Stellung mit C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, werden bevorzugt. Mit halogeniertem Alkyl substituierte Phenol-Härtungsharze, die durch Halogenierung von alkylsubstituiertem Phenol-Härtungsharz hergestellt werden, sind besonders geeignet. Phenolische Härtungssysteme, die Methylolphenolharze, Halogendonator und Metall-Verbindung umfassen, werden besonders empfohlen; wobei Einzelheiten derselben in Giller, US Patent Nr. 3,287,440 und Gerstin et al., US Patent Nr. 3,709,840 beschrieben werden. Nicht halogenierte Phenol-Härtungsharze werden in Verbindung mit Halogendonatoren verwendet, vorzugsweise zusammen mit einem Halogenwasserstoff-Fänger. Übliche halogenierte, vorzugsweise bromierte, Phenolharze, die 2–10 Gew.-% Brom enthalten, erfordern keinen Halogendonator, sondern werden in Verbindung mit einem Halogenwasserstoff-Fänger wie Metalloxiden, wie Eisenoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid, Magnesiumsilicat, Siliciumdioxid und vorzugsweise Zinkoxid, verwendet, wobei das Vorliegen desselben die Vernetzungsfunktion des Phenolharzes begünstigt, bei Kautschuken, die durch Phenolharze nicht leicht gehärtet werden, jedoch die gemeinsame Verwendung eines Halogendonators und Zinkoxid empfohlen wird. Die Herstellung von halogenierten Phenolharzen und ihre Verwendung in einem Härtungssystem mit Zinkoxid wird in den US Patenten Nr. 2,972,600 und 3,093,613 beschrieben. Beispiele von geeigneten Halogendonatoren sind Zinn(II)chlorid, Eisen(III)chlorid oder Halogendonator-Polymere, wie chloriertes Paraffin, chloriertes Polyethylen, chloresulfoniertes Polyethylen und Polychlorbutadien (Neopren-Kautschuk). Der Ausdruck "Aktivator", wie er hierin verwendet wird, bedeutet jedes Material, das die Vernetzungswirksamkeit des phenolischen Härtungsharzes wesentlich erhöht, und derselbe schließt Metalloxide und Halogendonatoren ein, die entweder allein oder gemeinsam verwendet werden. Für weitere Einzelheiten phenolischen Härtungssysteme siehe "Vulcanization and Vulcanizing Agents," W. Hoffman, Palmerton Publishing Company. Geeignete phenolische Härtungssysteme und bromierte phenolische Härtungssysteme sind im Handel erhältlich, z. B. können solche Harze unter den Handelsnamen SP-1045, CRJ-352, SP-1055 und SP-1056 von Schenectady Chemicals, Inc. gekauft werden. Ähnliche, funktionell gleichwertige phenolische Härtungssysteme können von anderen Herstellern erhalten werden. Wie oben erklärt wurde, werden ausreichende Mengen an Härtungsmitteln verwendet, um eine im Wesentlichen vollständige Härtung des Kautschuks zu erreichen.

[0044] Für halogenierte Butylkautschuke ist ein bevorzugtes Härtungssystem ein solches, welches auf ZnO und/oder MgO basiert. In diesem System agiert das MgO nicht als Aktivator, sondern als Akzeptor, um den Kautschuk gegenüber einer Dehydrohalogenierung zu stabilisieren.

[0045] Ein anderes bevorzugtes Härtungssystem für halogenierte Butylkautschuke umfasst ZnO und ein Maleinimid-Produkt. Unter den Maleinimid-Produkten ist ein Bismaleinimid in Bezug auf seine Wirksamkeit besonders überlegen, und m-Phenylenbismaleinimid (4,4'-m-Phenylenbismaleinimid) (HVA-2) wird bevorzugt. Andere Beispiele des Bismaleinimids sind 4,4'-Vinylendiphenylbismaleinimid, p-Phenylenbismaleinimid, 4,4'-Sulfonyldiphenylbismaleinimid, 2,2'-Dithiodiphenylbismaleinimid, 4,4'-Ethylen-bis-oxophenylbismaleinimid, 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenylbismaleinimid, o-Phenylenbismaleinimid, Hexamethylenbismaleinimid und 3,6-Durinbismaleinimide.

[0046] Üblicherweise werden 1 bis 15 Gewichtsteile des Härtungsmittels oder des Härtungssystems pro 100 Gewichtsteile des zu härtenden Kautschuks verwendet.

#### Allgemeine Arbeitsweise

[0047] Die Kautschuk-Komponente des thermoplastischen Elastomer-Vulkanisats liegt im allgemeinen in Form kleiner Teilchen, d. h. Teilchen von Mikrogröße, in einer kontinuierlichen Polyolefinharz-Matrix vor, obwohl eine co-kontinuierliche Morphologie auch möglich ist, und zwar in Abhängigkeit von der Menge des Kautschuks in Bezug auf den Kunststoff mit oder ohne Kautschukhärtung und des Härtungssystems oder – falls der Kautschuk gehärtet ist – vom Härtungsgrad des Kautschuks. Der Kautschuk ist teilweise oder vollständig vernetzt/gehärtet, vorzugsweise ist der Kautschuk vollständig vernetzt.

[0048] Die vollständige Vernetzung kann erreicht werden, indem man ein geeignetes Kautschuk-Härtungs-

mittel oder -Härtungssystem zu dem Blend aus thermoplastischem Polyolefinharz und Kautschuk gibt und den Kautschuk unter herkömmlichen Vulkanisationsbedingungen zum erwünschten Grad vulkanisiert. Es wird jedoch bevorzugt, dass der Kautschuk durch das Verfahren der dynamischen Vulkanisation vernetzt wird. Der Ausdruck "dynamische Vulkanisation", wie er in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet ein Vulkanisations- oder Härtingsverfahren für einen Kautschuk, der in einer thermoplastischen Elastomer-Zusammensetzung enthalten ist, wobei der härtbare Kautschuk unter hohen Scherbedingungen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts der thermoplastischen Polyolefin-Komponente vulkanisiert wird. Der Kautschuk wird somit gleichzeitig vernetzt und in Form feiner Teilchen in der Polyolefinmatrix dispergiert, obwohl, wie oben festgestellt wurde, auch andere Morphologien existieren können. Die dynamische Vulkanisation wird bewirkt, indem man die thermoplastischen Elastomer-Komponenten bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Kautschuk-Härtungsmittels in konventionellen Mischgerätschaften, wie Walzenmühlen, Banbury-Mischern, Brabender-Mischern, kontinuierlichen Mischern, Mischextrudern wie Einschneckenextrudern und Doppelschneckenextrudern, vermischt. Dadurch wird die dynamisch teilweise oder vollständig vulkanisierte Kautschuk/Kunststoff-Legierung erhalten. Die einzigartige Eigenschaft von dynamisch gehärteten Zusammensetzungen besteht darin, dass – ungeachtet der Tatsache, dass die Kautschuk-Komponente vorzugsweise vollständig gehärtet wird – die Zusammensetzungen durch konventionelle Kunststoffverarbeitungstechniken, wie Extrusion, Spritzgießen und Formpressen, verarbeitet und wiederverarbeitet werden können. Abfall oder Ausrieb (überfließende Formmasse) kann gerettet und wiederverarbeitet werden.

[0049] Vorzugsweise wird das Härtungsmittel zugegeben, nachdem das thermoplastische Terpolymer und der Kautschuk innig miteinander vermischt sind. Das Erwärmen und Mastizieren bei Vulkanisationstemperaturen sind im allgemeinen ausreichend, um die Vulkanisationsreaktion in einigen Minuten oder weniger zu vervollständigen, wenn aber kürzere Vulkanisationszeiten erwünscht sind, können auch höhere Temperatur verwendet werden. Ein geeigneter Bereich der Vulkanisationstemperatur liegt oberhalb der Schmelztemperatur des thermoplastischen Terpolymers, d. h. etwa 120°C bis etwa 250°C oder darüber. Typischerweise ist der Bereich 150°C bis 225°C. Ein bevorzugter Bereich der Vulkanisationstemperaturen ist 180°C bis 220°C. Um thermoplastische Elastomer-Vulkanisate zu erhalten, ist es wichtig, dass das Mischen ohne Unterbrechung fortgeführt wird, bis die Vulkanisation erfolgt. Das Mischen wird fortgesetzt, bis ein maximales Mischungsdrehmoment anzeigt, dass die Vulkanisation stattgefunden hat. Die vulkanisierte Zusammensetzung wird dann aus dem Mischer entfernt. Die vulkanisierte Zusammensetzung kann dann weiterhin verarbeitet werden, wie oben erwähnt wurde.

[0050] Der hierin verwendete Ausdruck "teilweise vulkanisiert" bedeutet, dass nicht die gesamte Kautschuk-Komponente, die gehärtet werden kann, gehärtet wird. Der hierin verwendete Ausdruck "vollständig vulkanisiert" bedeutet, dass die zu vulkanisierende Kautschuk-Komponente zu einem Zustand vulkanisiert worden ist, in welchem die elastomeren Eigenschaften des vernetzten Kautschuks gleich denen des Kautschuks in seinem herkömmlichen vulkanisierten Zustand sind, abgesehen von der thermoplastischen Elastomer-Zusammensetzung. Einfach ausgedrückt bedeutet vollständig vulkanisiert, dass die gesamte Kautschuk-Komponente, die vulkanisiert werden kann, vulkanisiert (gehärtet) worden ist. Der Härtingsgrad kann in Form des Gelgehalts oder umgekehrt in Form der extrahierbaren Komponenten beschrieben werden. Alternativ dazu kann der Härtingsgrad in Form der Vernetzungsdichte ausgedrückt werden. Alle diese Beschreibungen sind in der Technik wohlbekannt, z. B. aus dem US Patent Nr. 5,100,947 und dem US Patent Nr. 5,157,081.

[0051] Das modifizierte thermoplastische Elastomer-Vulkanisat der vorliegenden Erfindung wird in Verfahren verwendet, um geformte Gegenstände durch herkömmliche Verarbeitung wie Co-Injektion, Co-Extrusion, Blasformen, Co-Blasformen (Injektion und Extrusion), Laminieren, Kalandrieren, Zweistufen-Spritzgießverfahren durch Injektion und Kompression und Zweistufen-Extrusion herzustellen.

[0052] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele besser verstanden.

[0053] Falls nichts Anderweitiges in der Erfindung angegeben wird, werden Gewichtsteile oder Gew.-% zur Charakterisierung der Zusammensetzungen verwendet.

#### Beispiele

[0054] Die folgenden Verbindungen werden in den Versuchen verwendet:

Exxon Butyl 268:

konventioneller Isopren-Isobutylen-Kautschuk, Mooney-Viskosität (1 + 8) 125°C von 46–55, von Exxon Chemical;

Exxon SB Butyl 4268 und MDB 90/4:

sternförmig verzweigter Butylkautschuk, Copolymer von Isobutylen und Isopren, der ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-Copolymer-Verzweigungsmittel einschließt und von Exxon Chemical unter Grade 4268 bzw. MDB 9014 erhältlich ist und eine Mooney-Viskosität von 34–44 bzw. 40 (1 + 8) 125°C aufweist;

Exxon SB Chlorobutyl 5066 und MDB 88/4:

chlorierte sternförmig verzweigte Butylkautschuke, chloriertes Copolymer von Isobutylen und Isopren, die ein

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-Copolymer-Verzweigungsmittel einschließen und von Exxon Chemical unter Grade 5066 bzw. MDB 88/4 erhältlich sind und eine Mooney-Viskosität von 35–45 bzw. 40 (1 + 8) 125°C aufweisen;

Exxon SB Bromobutyl 6255 Rubber:

bromierter sternförmig verzweigter Butylkautschuk, bromiertes Copolymer von Isobutylen und Isopren, der ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-Copolymer-Verzweigungsmittel einschließt und von Exxon Chemical unter 6255 erhältlich ist und eine Mooney-Viskosität von 41–51 (1 + 8) 125°C aufweist;

Exxon Bromobutyl 2244 Rubber:

bromierter Isopren-Isobutylen-Kautschuk, Mooney-Viskosität (1 + 8) 125 °C von 41–51;

Aristech TI 4007 G Polypropylene: Polypropylen-Reaktorcopolymer, MFI = 0,75 (dg/min, 230°C) von Aristech;

Exxon PP 7032 Polypropylene: Polypropylen-Reaktorcopolymer, MFI = 4 (dg/min, 230°C von Exxon Chemical;

Lyondell 51507A Polypropylene: Homopolypropylen von Lyondell;

Aristech D 00814 Polypropylene: Homopolypropylen von Aristech;

Exxon Escorez 5320 Hydrocarbon: synthetisches Kohlenwasserstoffharz von Exxon Chemical;

Translink 37 Clay: calciniertes und oberflächenmodifizierter Kaolin von KMG Mineral, Inc.;

Maglite D MgO: Magnesiumoxid von C.P. HALL Co.;

Stearic Acid F 100: langkettige Fettsäure (beliebige Quelle);

Irganox 3114: Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat-Antioxidationsmittel von CIBA Geigy;

Ultranox 626: Bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentarylthritphosphit von Borg Warner;

Exxon Chlorobutyl 1068: chloriertes Isopren-Isobutylen, Mooney-Viskosität (1 + 8) 125°C von 33–43;

Exxon Parapol 950: niedermolekulares Polyisobutylen von Exxon Chemical (Viskosität: 193–247 cSt bei 100°C);

ZnO: Zinkoxid (beliebige Quelle);

Aristech FP 200F Polypropylene: Homopolypropylen, MFI = 20 (dg/min, 230 °C);

Exxon Vistalon 808: Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuk, 77 Gew.-% Ethylen, Mooney-Viskosität (1 + 8) 125°C von Exxon Chemical;

HVA-2: N,N-m-Phenylendimaleinimid von Du Pont;

Lyondell Arco Prime 350 White Oil: extrahiertes paraffinisches Verfahrensöl von Lyondell;

Icecap K Clay: Aluminumsilicat von Burgess Pigment;

Pro Flow 100: LMWPP, erhältlich von Poly Visions, Inc.;

Rexene FDO D 100: Homopolypropylen, MFI = 14 (dg/min, 230°C) von Rexene; Optema TC 140: Ethylen-Methylacrylat-Copolymer, 21,5% Methylacrylat, MFI = 135 (ASTM D-1238) von Exxon Chemical;

SnCl<sub>2</sub>: Zinnchlorid-Monohydrat (beliebige Quelle);

SP-1045: Alkylphenol-Formaldehyd von Schenectady;

Sunpar 150 M: mineralisches, paraffinisches Verfahrensöl von Sun Oil Company;

DC-200 (Nahrungsmittelqualität): Dimethylpolysiloxan einer Viskosität von 350 cSt von Dow Corning;

Plasthall 4141: Triethylenglycolcaprat-caprylat, erhältlich von C.P. Hall Company;

Kemamide U: Oleamid von Humko Chemical Division;

Kemamide S: Stearamid von Humko Chemical Division;

CB 1068: chlorierter Butylkautschuk, chloriertes Copolymer von Isobutylen und Isopren, erhältlich von Exxon Chemical mit einer Mooney-Viskosität (1 + 8) 125°C von 35–45;

PPH 1050: Homopolypropylen, MFI = 0,3 (dg/min) von Hoechst;

Neutral 600: extrahiertes Paraffinöl von Exxon Chemical;

SRF 762: Ruß von Cabot;

HVA-2: N,N-m-Phenylendimaleinimid von Du Pont;

Unislip 1757: Fettsäureamid von Unichema;

Vistalon 808: Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuk, 77 Gew.-% Ethylen, Mooney-Viskosität (1 + 8) 125°C von Exxon Chemical.

[0055] Die folgenden Messmethoden (Standards) wurden verwendet:

Härte (Shore A): ISO 868-85 oder ASTM D2240

Dehnung beim Reißen (EB): DIN 53504 oder ASTM D412

Reißfestigkeit (UTS): DIN 53504 oder ASTM D412

Mod. 100: Modul bei 100% Dehnung: DIN 53504 oder ASTM D412

Zugverformungsrest: ASTM D412

ACR-Viskosität: Automatisches Kapillar-Rheonieter ist eine Testmethode gemäß TPE-0137 (interner Test von Advanced Elastomer Systems), die ASTM-3835-93a ähnlich ist. Dieser Test wird bei einer konstanten Scherspannung bei 204°C unter Verwendung einer Düse mit LD = 0,031 durchgeführt.

[0056] Extrusions-Oberflächenbewertung (Extrusion Surface Rating): Testmethode gemäß TPE-0106 (interner Test von Advanced Elastomer Systems), die ANSI (American National Standards Institute) B 46.1 „Surface Texture ...“ ähnlich ist. Das zu bewertende Produkt wird unter Standardbedingungen zu Streifen extrudiert; es

wird ein Extruder eines Durchmessers von 2,54 cm oder 3,81 cm, der mit einer 24 : 1 L/D Schnecke versehen ist, die ein Verdichtungsverhältnis von 3–3,5 hat, verwendet. Der Extruder ist mit einer Streifendüse einer Breite  $\times$  Dicke  $\times$  Bügelänge von 25,4 mm  $\times$  0,5 mm  $\times$  7–10 mm versehen. Eine Lochplatte wird minder Düse verwendet. Die Temperatureinstellung ist folgende: 180°C (Beschickungszone), 190°C, 200°C, 205°C (Düsenzone). Die Oberflächenglätte des extrudierten Streifens wird mit einem Taststift-Profilmessgerät gemessen. Das arithmetische Mittel der Oberflächenunregelmäßigkeit (Ra) wird zur Charakterisierung der Oberflächenglätte verwendet. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Oberflächenglätte.

Reißfestigkeit: ASTM D624 Düse C

Bleibende Verformung: ISO 815 Typ B

Mod. 300: Modul bei einer Dehnung von 300: DIN 53504 oder ASTM D412.

#### Versuch:

[0057] Ein thermoplastisches Vulkanisat (TPV) kann durch dynamische Härtung eines sternförmig verzweigten Butylkautschuks (SBB) oder eines sternförmig verzweigten, halogenierten Butylkautschuks in Gegenwart des geschmolzenen Polyurethan-Kunststoffs hergestellt werden. Das Produkt bietet eine verbesserte Verarbeitbarkeit (geringere Viskosität und glattere Oberflächenbeschaffenheit) gegenüber regulärem Butyl/PP TPV. Die Tabelle 1 zeigt eine Vergleichseigenschaft von SB-Butyl (4268)/PP TPV gegenüber dem regulären Butyl (268)/PP TPV in einem gehärteten SP-1045-System. Es wurde gefunden, dass die ACR-Viskosität in beträchtlichem Maße reduziert wird und die Extrusion-Surface-Rating (ESR)-Eigenschaften sehr stark verbessert (reduziert) werden, wenn die Kautschukphase ein sternförmig verzweigter Butylkautschuk ist, im Vergleich zu einem normalen Butylkautschuk. In einer anderen Reihe von Versuchen unter Verwendung eines sternförmig verzweigten Butylkautschuks (Br-SBB) (6255) gegenüber einem herkömmlichen Butylkautschuk mit HVA-2 als Härtungssystem, wurde die gleiche Tendenz gefunden, wie in der Tabelle 2 gezeigt wird. Bei diesen Versuchen wurden unterschiedliche PPs mit beiden Typen von Butylkautschuken bewertet.

[0058] Es wurde auch gefunden, dass die Rheologie-Eigenschaft des SBB-TPV (Scherviskosität) verbessert war, wie aus den folgenden Daten ersichtlich ist.

#### Viskosität gegenüber Schergeschwindigkeit

scheinbare Schergeschwindigkeit	scheinbare Viskosität, Pa·s (Poise)			
	18 s <sup>-1</sup>	82 s <sup>-1</sup>	387 s <sup>-1</sup>	1800 s <sup>-1</sup>
Probe 1*	2383,5 (2385)	815,8 (8158)	274,7 (2747)	91,7 (917)
Probe 2*	1977,8 (19778)	716,6 (7166)	251,2 (2512)	86,2 (862)
Probe 3*	2129,9 (21299)	749,7 (7497)	258,3 (2583)	89,7 (897)
Probe 4*	1572,1 (15721)	617,4 (6174)	220,7 (2207)	78,1 (781)

\* siehe nachstehende Tabelle 1

[0059] Das Versuchsergebnis wird weiterhin durch die **Fig. 1** dargestellt.

Tabelle 1: Sternförmig verzweigter Butylkautschuk/PP TPVs

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Bestandteile	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Exxon Butyl 268	54,67		54,67		40,72		40,72	
Exxon SB Butyl 4268 Kautschuk		54,67		54,67		40,72		40,72
Icecap K Ton	5,47	5,47	5,47	5,47	4,07	4,07	4,07	4,07
Exxon PP7032 (Copolymer, 4 MFI)	5,47	5,47	8,20	8,20	16,29	16,29	16,29	16,29
Proflow 1000 (niedermolekulares PP)	5,47	5,47	8,20	8,20				
Rexene FFO D100 Homo-PP, 14 MFI)	5,47	5,47			4,07	4,07	40,07	4,07
Optema TC-140 (EMA, 21,5 % MA, 135 MFI)	10,93	10,93	10,93	10,93	8,14	8,14	8,14	8,14
ZnO	1,09	1,09	1,09	1,09	0,81	0,81	0,81	0,81
SnCl <sub>2</sub>	0,71	0,71	0,71	0,71	0,53	0,53	0,53	0,53
SP-1045	2,73	2,73	2,73	2,73	2,04	2,04	2,04	2,04
Sunpar 150M					18,32	18,32		
DC-200 (Nahrungsmittelqualität, 350 cSt)	3,99	3,99	3,99	3,99				
Plasthall 4141 (Triethylenglycolcaprat-caprylat)							18,32	18,32
Kemamide U	3,99	3,99	3,99	3,99				
Kemamide S					5,01	5,01	5,01	5,01
Insgesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 1 (Fortsetzung)

## Raumtemperatur-Eigenschaft

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
spezifisches Gewicht (g/cm <sup>3</sup> )	0,96	0,96	0,97	0,97	0,94	0,94	0,95	0,96
Härte A, 5 s	67	58	70	63	71	64	63	64
EB, %	430	288	270	260	460	410	120	130
UTS, MPA (psi)	4,62 (670)	3,10 (450)	4,34 (630)	3,65 (530)	4,89 (710)	4,69 (680)	4,48 (650)	3,65 (530)
Modul 100, MPA (psi)	2,07 (300)	2,34 (340)	2,89 (420)	2,96 (430)	2,27 (330)	3,10(450)	3,93 (570)	3,10 (450)
Zugverformungsrest, %	16	25	25	31	23	29	32	37
A.C.R.-Viskosität, Pa·s (Poise), 204 °C, 0,351 MPa (51 psi)	330 (3300)	190 (1900)	220 (2200)	140 (1400)	46 (460)	36 (360)	21 (210)	14 (140)
Extrusions-Oberflächenbewertung (Extrusion Surface Rating)	116	53	82	37	101	45	87	61

Tabelle 2: Sternförmig verzweigter Butylkautschuk/PP TPVs

Probe	9	10	11	12	13	14	15	16
Bestandteile	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Exxon Bromobutyl 2244 Kautschuk	39,46		39,46		39,46		39,46	
Exxon Br-SBB-6255 Kautschuk		39,46		39,46				39,46
Aristech TI 4007G Polypropylen	18,98	18,98						
Exxon PP7032 Polypropylen			18,98	18,98				
Lyondell 51S07A Polypropylen					18,98	18,98		
Aristech D008M Polypropylen							18,98	18,98
Exxon Escorez 5320 Kohlenwasserstoff	6,51	6,51	6,51	6,51	6,51	6,51	6,51	6,51
Translink 37 Ton	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89
Maglite D MgO	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79
Stearinsäure F 1000	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Irganox 3114	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Ultranox 626	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Exxon Parapol 950	25,37	25,37	25,37	25,37	25,37	25,37	25,37	25,37
ZnO	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
Aristech FP200F Polypropylen	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
Exxon Vistalon 808	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
DuPont HVA-2 (N,N-m-Phenylendimaleinimid)	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
Lyondell ArcoPrime 350 White Oil	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Insgesamt	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 2 (Fortsetzung)

## Raumtemperatur-Eigenschaft

Probe	9	10	11	12	13	14	15	16
spezifisches Gewicht (g/cm <sup>3</sup> )	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Härte A, 5 s	74	74	74	74	77	77	80	80
EB, %	360	360	230	230	320	310	210	210
UTS, MPA (psi)	6,89 (1000)	7,58 (1100)	5,86 (850)	6,89 (1000)	8,96 (1300)	8,62 (1250)	7,58 (1100)	7,58 (1100)
Modul 100, MPA (psi)	3,31 (480)	4,20 (610)	4,07 (590)	3,93 (570)	5,31 (770)	5,38 (780)	5,93 (860)	5,93 (860)
Zugverformungsrest, %	18	20	28	22	22	26	25	25
A.C.R.-Viskosität, Pa·s (Poise), 204 °C, 0,351 MPa (51 psi)	100 (1000)	80 (800)	50 (500)	40 (400)	86 (860)	70 (700)	83 (830)	58 (580)
Extrusions-Oberflächenbewertung (Extrusion Surface Rating)	132	54	72	54	120	69	107	69

[0060] In einer dritten Reihe von Versuchen wurde ein 1,6 IBanbury-Innenmischer als Mischvorrichtung verwendet. Wiederum ergaben beide sternförmig verzweigten Halogenbutylkautschuke Endprodukte mit höherer Zugfestigkeit und Dehnung, verglichen mit den entsprechenden normalen Halogenbutylkautschuken.

[0061] Die Verarbeitbarkeit von Endprodukten mit sternförmig verzweigten Polymeren war beträchtlich besser

gegenüber einer Formulierung mit normalen Halogenbutylkautschuken. Tatsächlich wiesen spritzgegossene Platten, die von beiden Endprodukten auf der Basis von sternförmig verzweigtem Halogenbutylkautschuk erhalten wurden, eine glattere Oberfläche ohne Fließmarkierungen auf, verglichen mit solchen, die auf normalen Halogenbutylkautschuken basieren (Proben 17 und 18 gegenüber den Kontrollen 1 und 2).

[0062] Die Qualität der Extrusion war sehr viel besser (glatter) für beide Produkte auf der Basis von sternförmig verzweigtem Halogenbutylkautschuk gegenüber normalem Halogenbutylkautschuk (Proben 17 und 18 gegenüber den Kontrollen 1 und 2).

[0063] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Probe	Kontrolle 1	17	18	Kontrolle 2
Bestandteile	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
BB 2244	35,68			
MDB 90/4		35,68		
MDB 88/4			35,68	
CB 1068				35,68
PPH 1050	14,80	14,80	14,80	14,80
Neutral 600	34,50	34,50	34,50	34,50
Translink 37	1,99	1,99	1,99	1,99
SRF 762	2,00	2,00	2,00	2,00
Maglite D	0,45	0,45	0,45	0,45
Stearinsäure	0,45	0,45	0,45	0,45
Irganox 3114	0,10	0,10	0,10	0,10
Ultranox 626	0,18	0,18	0,18	0,18
ZnO	2,00	2,00	2,00	2,00
HVA-2	0,85	0,85	0,85	0,85
Unislip 1757	1,00	1,00	1,00	1,00
Vistalon 808	6,00	6,00	6,00	6,00
Insgesamt	100 %	100 %	100 %	100 %

## Physikalische Eigenschaften (Fortsetzung von Tabelle 3)

Probe	Kontrolle 1	17	18	Kontrolle 2
Härte Shore A, 5 Sekunden	63	63	63	61
Richtung 115 mm Modul 100, MPa Modul 300, MPa EB, % UTS, MPa	2,7 277 5,5	2,6 5,7 307 5,9	2,6 200 4,3	1,8 130 3,1
Richtung 85 mm Modul 100, MPa Modul 300, MPa EB, % UTS, MPa	2,4 286 5,3	2,3 5,3 331 5,9	2,3 232 4,5	2,4 165 3,5
Reißfestigkeit (N/mm) Richtung 115 mm Richtung 85 mm	25 23	24 23	24 22	20 20
bleibende Verformung, % 22 h, RT 22 h, 70 %	28 36	29 35		
Verarbeitbarkeit***				
Haake, 60 U/min, Garvey-Düse, Temperatur: 170/190/200/190 °C Bewertung: Oberfläche Kante Lippe	rau rau Zerreißen	glatt glatt kein Zerreißen	glatt glatt kein Zerreißen	sehr rau sehr rau Zerreißen
Injektionsplatte: Oberfläche	Fließmarkierungen	keine Fließmarkierungen	keine Fließmarkierungen	viele Fließmarkierungen

[0064] Die folgenden typischen Arbeitsweisen wurden verwendet, um die Beispiele der Erfindung durchzuführen.

[0065] Die Arbeitsweise zur Herstellung der Proben 1 bis 6 wird durch die Verwendung eines Doppelschneckenextruders von Werner & Pfleiderer vom Typ ZSK-53 erläutert. Alle Kunststoff-, Kautschuk- und andere Kompoundierungsbestandteile, außer dem Härtungssystem, werden in die Einlassöffnung des Extruders gegeben. Im ersten Drittel des Extruders wird die Zusammensetzung mastiziert, um den Kunststoff zu schmelzen und um eine im Wesentliche homogene Mischung zu bilden. Das Härtungssystem wird durch eine andere Einlassöffnung (Vulkanisationszone) eingegeben, die stromabwärts von der anfänglichen Einlassöffnung in einer Entfernung angeordnet ist, die etwa ein Drittel der Länge des Zylinders ausmacht. Eine Entlüftungsvorrichtung, die unter reduziertem Druck arbeitet, ist unmittelbar neben dem Auslass angeordnet, um irgendwelche flüchtigen Nebenprodukte zu entfernen. Verfahrensöl und andere Additive werden an einer anderen Einlassöffnung zugegeben, die etwa in der Mitte der Vulkanisation vorliegt. Die Additive wie Stabilisatoren, die die Aktivität des Härtungssystems reduzieren könnten, werden stromabwärts nach der Vulkanisationszone in der Nähe des Auslasses zugegeben. Temperatureinstellung: 170°C (Beschickungszone), 175°C, 180°C, 190°C, 200°C (Düsenzone). Die abschließende Schmelzmischung wird unter Wasser pelletisiert.

[0066] Die Proben 17, 18 und die Kontrollen 1 und 2 werden unter Verwendung eines Innenmischers vom Banbury-Typ hergestellt.

[0067] In einen bei 160°C gehaltenen 1,6 l Banbury-Innenmischer werden unter Verwendung von etwa 70% des theoretischen Volumens der Kautschuk, der Thermoplast, alle Additive außer ZnO, HVA-2 und Verfahrens-

öl gegeben und etwa 3 Minuten lang vermischt, wobei die Temperatur bei etwa 180°C bis 200°C gehalten wird. Ein Drittel des Verfahrensöls wird zugegeben, während das Vermischen etwa eine weitere Minute lang fortgesetzt wird. Dann wird das zweite Drittel des Verfahrensöls zugegeben, während das Vermischen eine weitere Minute lang fortgesetzt wird. Dann werden die Härtungsmittel (ZnO, HVA-2) zugefügt. Nach einem etwa dreiminütigen Mischen wird das letzte Drittel des Verfahrensöls zugegeben. Das Formulierungsgemisch wurde dann etwa zwei Minuten nach der letzten Zugabe aus dem Mischer abgelassen und durch eine kalte Walzenmühle geleitet, um eine Bahn herzustellen. Die Bahn wurde zu Schnitzeln gemahlen, und die Schnitzel wurden anschließend verwendet, um durch Spritzguss- oder Extrusionsverarbeitung Tafeln herzustellen.

### Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung, umfassend ein Blend aus
  - (i) einem thermoplastischen Polyolefinharz und
  - (ii) einem härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuk (Copolymer).
2. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das thermoplastische Polyolefinharz aus Homopolymeren oder Copolymeren von Monoolefin-Monomeren mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist.
3. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher der sternförmig verzweigte Kautschuk durch die Umsetzung eines C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Isomonoolefins und eines C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Multiolefins mit einem Verzweigungsmittel erhältlich ist.
4. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, in welcher das Verzweigungsmittel durch die folgenden Formeln (I) bis (III) dargestellt wird:



wobei

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylgruppe darstellen, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylengruppe darstellen, X Halogen darstellt, und m eine ganze Zahl von 4 bis 100 darstellt;



wobei

R<sub>6</sub> eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen darstellt, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylengruppe darstellen, X Halogen darstellt und n eine ganze Zahl von 4 bis 100 darstellt;



wobei

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylgruppe, eine Arylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe darstellen, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylengruppe darstellen, und p eine ganze Zahl von 7 bis 1000 darstellt.

5. Härtbare Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 3 oder 4, umfassend
  - 85 bis 99,5 Gew.-% des C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Isomonoolefins und
  - 0,5 bis 15,0 Gew.-% des C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Multiolefins,
 bezogen auf die Menge der Isomonoolefin- und Multiolefin-Monomere.

6. Härtbare Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 3 oder 4, in welcher die Menge des Verzweigungsmittels zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-% liegt, bezogen auf die Menge der Isomonoolefin- und Multiolefin-Monomere.
7. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher der sternförmig verzweigte Kautschuk ein Copolymer von Isobutylen und Isopren ist und ein Verzweigungsmittel einschließt.
8. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher der sternförmig verzweigte Kautschuk mit Chlor, Brom oder Iod halogeniert ist.
9. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, in welcher der sternförmig verzweigte Kautschuk zwischen 0,05 und 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Kautschuk, chemisch gebundenes Halogen umfasst.
10. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, in welcher das Verzweigungsmittel aus Styrol-Butadien-Copolymeren ausgewählt ist.
11. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, umfassend
  - 15 bis 80 Gew.-% des thermoplastischen Polyolefinharzes (i) und
  - 85 bis 20 Gew.-% des sternförmig verzweigten Kautschuks (ii),bezogen auf die Gesamtmenge von (i) und (ii).
12. Härtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die weiterhin ein Härtungsmittel oder ein Härtungssystem umfasst.
13. Thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat, das aus der härtbaren Zusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12 durch Härten des Kautschuks unter Scherbedingungen bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der thermoplastischen Komponente erhältlich ist.
14. Thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat gemäß Anspruch 13, in welchem der sternförmig verzweigte Kautschuk teilweise oder vollständig gehärtet ist.
15. Thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat gemäß Anspruch 13, welches Additive umfasst, die aus verstärkenden und nicht verstärkenden Füllstoffen, Weichmachern, Antioxidationsmitteln, Stabilisatoren, Kompatibilisierungsmitteln, Kautschuk-Verarbeitungsöl, Extenderölen, Gleitmitteln, Antiblockierungsmitteln, antistatischen Mitteln, Wachsen, Verschäumungsmitteln, Pigmenten, Flammverzögerungsmitteln und anderen herkömmlichen Verfahrenshilfsmitteln ausgewählt sind.
16. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomer-Vulkanisats aus einer härtbaren Zusammensetzung, umfassend
  - (i) ein thermoplastisches Polyolefinharz;
  - (ii) einen härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuk (Copolymer) und
  - (iii) ein Härtungsmittel für den Kautschuk,durch Vermischen der härtbaren Zusammensetzung unter Scherbedingungen und bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der thermoplastischen Komponente.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei der härtbare Kautschuk teilweise oder vollständig vernetzt ist.
18. Geformter Gegenstand, umfassend ein thermoplastisches Elastomer-Vulkanisat, das aus einer härtbaren Zusammensetzung, umfassend ein Blend aus
  - (i) einem thermoplastischen Polyolefinharz; und
  - (ii) einem härtbaren, sternförmig verzweigten Kautschuk (Copolymer);durch Härten des Kautschuks unter Scherbedingungen und bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der thermoplastischen Komponente erhältlich ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIGUR 1

Viskosität gegenüber Schergeschwindigkeit

