



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 127 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(51) C 08 L 45/00
C 08 L 23/08
B 29 C 35/02
B 29 C 47/00
B 29 C 45:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 L / 343 024 7 (22) 24.07.90 (44) 06.02.92

(71) siehe (73)
(72) Hert, Marius, Dipl.-Chem.; Dousson, Christian, Dipl.-Chem.; FR
(73) NORSOLOR S. A., 92080 PARIS LA DEFENSE, 18, Place des Reflets, Tour Aurore, Cedex 5, FR
(74) Reitstötter, Kinzebach u. Partner, Patentanwälte, Sternwartstraße 4, W - 8000 München 80, DE

(54) Thermoplastische Elastomerzusammensetzungen

(55) Zusammensetzungen; Kunststoffe; Elastomere; Thermoplasten; Polynorbornen; Herstellung; Verfahren; Vulkanisation: Formkörper

(57) Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Zusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung. Die Zusammensetzung enthält eine Mischung aus 20–70 Gew.-Teilen Polynorbornen, 80–30 Gew.-Teilen eines Polymers oder einer Polymerenmischung, umfassend 5–100 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat, wobei das Copolymer eine Fließzahl im Bereich von 0,1–20 dg/min aufweist und 0–95 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3–10 Kohlenstoffatomen, wobei das Copolymer eine Dichte von 0,89–0,93, eine Kristallinität im Bereich von 15–50 % und eine Fließzahl im Bereich von 0,5–15 dg/min aufweist, sowie einen Weichmacher für das Polynorbornen in einer Menge, die ausreicht, dessen Glasübergangstemperatur bis in den Bereich derjenigen von Kautschuk abzusenken. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind zur Herstellung von Fertigprodukten und industriellen Produkten durch Extrudieren, Spritzguß und Formpressen brauchbar.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, umfassend eine Mischung aus 20–70 Gew.-Teilen Polynorbornen, 80–30 Gew.-Teilen eines kristallinen Polymers auf Olefinbasis und einen Weichmacher für das Polynorbornen in einer Menge, die ausreicht, dessen Glasübergangstemperatur bis in den Bereich derjenigen von Kautschuk abzusenken, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kristalline Polymer auf Olefinbasis ausgewählt ist unter einem Polymer oder einer Polymermischung, umfassend:
 - 5–100 Gew.-Teile eines Copolymeren von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat, dessen Alkylgruppe 1–8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Copolymer eine Fließzahl im Bereich von 0,1–20 dg/min aufweist, und
 - 0–95 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3–10 Kohlenstoffatomen, wobei das Copolymer eine Dichte im Bereich von 0,89–0,93, eine Kristallinität im Bereich von 15–50% und eine Fließzahl im Bereich von 0,5–15 dg/min aufweist.
2. Thermoplastische Zusammensetzung, umfassend eine Mischung aus 20–70 Gew.-Teilen vernetztem Polynorbornen, 80–30 Gew.-Teilen eines kristallinen Polymers auf Olefinbasis und einen Weichmacher für das Polynorbornen in einer Menge, die ausreicht, dessen Glasübergangstemperatur bis in den Bereich derjenigen von Kautschuk abzusenken, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kristalline Polymer auf Olefinbasis ausgewählt ist unter einem Polymer oder einer polymeren Mischung, umfassend:
 - 5–100 Gew.-Teile eines Copolymeren von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat, dessen Alkylgruppe 1–8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Copolymer eine Fließzahl im Bereich von 0,1–20 dg/min aufweist, und
 - 0–95 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3–10 Kohlenstoffatomen, wobei das Copolymer eine Dichte im Bereich von 0,89–0,93, eine Kristallinität im Bereich von 15–50% und eine Fließzahl im Bereich von 0,5–15 dg/min aufweist.
3. Thermoplastische Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polynorbornen so vernetzt ist, daß nicht mehr als 10% des Polynorbornens mit einem Lösungsmittel extrahiert werden können.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymer von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat 0,5–10 Mol-% an Acrylateinheiten aufweist.
5. Thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie außerdem wenigstens ein Additiv aufweist, das ausgewählt ist unter Weiß- oder Farbpigmenten, Kupplern, den Abbau inhibierende Mittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, pulverförmigen Füllstoffen und Gleitmitteln.
6. Thermoplastische Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv ein pulverförmiger Füllstoff in einer Menge von bis zu 150 Teilen pro 100 Gew.-Teile Polynorbornen ist.
7. Thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie folgende Eigenschaften besitzt:
 - eine Shore-Härte A, die 65 nicht übersteigt,
 - eine Bruchdehnung, die nicht unterhalb von 230% liegt,
 - einen Modul bei 100% Dehnung, der nicht oberhalb von 6 MPa liegt und
 - eine bleibende Verformung unter Kompression (gemessen bei 70°C nach 22 h), die 47% nicht übersteigt.
8. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung aus Polynorbornen, Weichmacher, Ethylen/-Acrylat-Copolymer, Vernetzungssystem und gegebenenfalls Ethylen/ α -Olefin-Copolymer bei einer Temperatur und einer Zeitdauer knetet, die ausreicht, das Polynorbornen zu vernetzen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kneten bei einer Temperatur im Bereich von 110–220°C erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kneten während einer Zeitdauer von 3–15 min erfolgt.
11. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polynorbornen, das kristalline Polymere auf Olefinbasis und den Weichmacher vermischt.

12. Elastomerformkörper, erhältlich durch Extrudieren, Spritzguß oder Formpressen einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 7.
13. Verfahren zur Herstellung des Elastomerformkörpers nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 7 durch Extrudieren, Spritzguß oder Formpressen geformt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung durch Extrusion aus einem Extruder mit einem Verhältnis von Länge/Durchmesser der Schnecke im Bereich von 18 bis 28 bei einer Temperatur der Zusammensetzung im Extruder im Bereich von 150–220°C umformt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusionsgeschwindigkeit im Bereich von 15–50 m/min liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die der Vulkanisation unterworfenen Mischung außerdem wenigstens ein Olefinelastomer umfaßt, das einen Teil des Polynorbornens ersetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, die eine Mischung aus einem Ethylen/Acrylat-Copolymer und Polynorbornen enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Polymere mit relativ hohem Molekulargewicht sind im allgemeinen nicht miteinander kompatibel. Wenn man zwei unterschiedliche Polymere vermischt, besitzt die Mischung im allgemeinen mangelhafte mechanische Eigenschaften, wie Bruchfestigkeit und Bruchdehnung. Zwei Polymere sind selten so verträglich, daß sie in Mischung gleich gute Eigenschaften besitzen wie die Einzelpolymere. Wenn zwei Polymere verträglich sind, so kann die Mischung dennoch eine Kombination interessanter Eigenschaften aufweisen, d. h. sie kann neben guten mechanischen Eigenschaften auch andere vorteilhafte Charakteristika besitzen.

Die US-A-4203884 beschreibt Zusammensetzungen mit interessanten Eigenschaften, die eine Mischung aus einem kristallinen, thermoplastischen Polyolefin, Polynorbornen und einer Menge an einem Weichmacher für das Polynorbornen umfassen, die ausreicht, um dessen Glasübergangstemperatur in den Bereich derjenigen von Kautschuk zu senken. Diese Publikation offenbart insbesondere Zusammensetzungen, die eine Mischung aus 75–10 Gew.-Teilen Polyolefin, 25–90 Gew.-Teilen Polynorbornen und, pro 100 Gew.-Teile Polynorbornen, 30–400 Gew.-Teile Weichmacher umfassen. Diese Zusammensetzungen sind elastoplastisch, d. h. sie besitzen elastomere Eigenschaften und können trotzdem wie Thermoplasten umgeformt werden. In geschmolzenem Zustand befindet sich ein Teil des Weichmachers dabei in der Phase des thermoplastischen Polyolefins. Beim Abkühlen wandert der Weichmacher von der Phase des kristallinen Polyolefins in wesentlicher Menge zur Polynorbornenphase und bildet einen Teil derselben. Auf diese Weise verbessert der Weichmacher die thermoplastischen Eigenschaften oder die Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung. Allgemein gilt, daß die Zusammensetzung für ein bestimmtes Maß an Thermoplastizität um so weniger Polyolefin erfordert, als Weichmacher vorhanden ist.

Die US-A-4203884 offenbart ebenfalls Zusammensetzungen, die eine Mischung aus 10–90 Gew.-Teilen an kristallinem Polyolefin und 90–10 Gew.-Teilen an vernetztem und in Form kleiner Teilchen dispergiertem Polynorbornen sowie einen Weichmacher in einer Menge umfaßt, die ausreicht, die Glasübergangstemperatur des Polynorbornens bis in den Bereich derjenigen des Kautschuks zu erniedrigen. Die Vernetzung des Polynorbornens verbessert die Eigenschaften der Zusammensetzung, insbesondere die Bruchfestigkeit, die Lösungsmittelbeständigkeit und die Hochtemperatureigenschaften. Diese Zusammensetzungen erhält man durch ein dynamisches Vulkanisationsverfahren, bei dem eine Mischung aus Polynorbornen, Weichmacher, Polyolefin und Vernetzungsmittel bei einer Temperatur geknetet wird, die ausreicht, das Polynorbornen zu vernetzen.

Zu den gemäß US-A-4203884 brauchbaren kristallinen, thermoplastischen Polyolefinen zählen Polyethylen und Polypropylen, wobei letzteres bevorzugt ist, wie ein Vergleich der in den Tabellen 1 und 2 dieser Publikation zusammengestellten Ergebnisse zeigt. Diese Publikation beschreibt, daß Zusammensetzungen mit 30–60 Gew.-Teilen vernetztes Polynorbornen und 70–40 Gew.-Teilen eines Polyethylens mit einer Dichte von 0,960 g/cm³ folgende Eigenschaften besitzen:

- einen Modul bei 100% Dehnung von wenigstens gleich 6,8 MPa, d. h. er ist zu hoch, und
- eine Bruchdehnung, die 220% nicht übersteigt, d. h. sie ist für die meisten Anwendungsmöglichkeiten thermoplastischer Elastomere zu niedrig.

Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß die gleichen Zusammensetzungen für die meisten Anwendungsmöglichkeiten thermoplastischer Elastomere eine zu hohe bleibende Verformung unter Kompression und eine zu hohe Shore-Härte A besitzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung auf Basis eines Polyolefins, Polynorbornen und eines Weichmachers zur Verfügung zu stellen, die für die meisten Anwendungsmöglichkeiten thermoplastischer Elastomere geeignet ist und die insbesondere folgende Eigenschaften besitzt:

- eine Shore-Härte A, die 65 nicht übersteigt,
- eine Bruchdehnung, die nicht unterhalb von 230% liegt,
- einen Modul bei 100% Dehnung, der nicht größer ist als 6 MPa und vorzugsweise nicht größer als 3 MPa und
- eine bleibende Verformung unter Kompression (gemessen bei 70°C nach 22 h), die 47% nicht übersteigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß dieses Ziel unter Verwendung eines Ethylen/Acrylat-Copolymers erreicht wird. Die Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung, die eine Mischung aus etwa 20–70 Gew.-Teilen Polynorbornen, etwa 80–30 Gew.-Teilen eines kristallinen Polymers auf Olefinbasis und einen Weichmacher für Polynorbornen in einer Menge enthält, die ausreicht, dessen Glasübergangstemperatur bis in den Bereich derjenigen des Kautschuks zu senken, wobei diese Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß das kristalline Polymer auf Olefinbasis ausgewählt ist unter einem Polymer oder einer Mischung von Polymeren, umfassend:

- 5–100 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat, deren Alkylgruppe 1–8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Copolymer eine Fließzahl im Bereich von 0,1–20 dg/min aufweist;
- 0–95 Gew.-% eines Copolymers von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3–10 Kohlenstoffatomen, wobei das Copolymer eine Dichte im Bereich von 0,89–0,93, eine Kristallinität im Bereich von 15–50% und eine Fließzahl im Bereich von 0,5–15 dg/min besitzt.

Die Ethylen/Acrylat-Copolymere der kristallinen Polyolefine in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt und können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Sie enthalten vorzugsweise etwa 0,5–10 Mol-% Acrylateinheiten. Zu den Acrylaten, die Bestandteil der Copolymere bilden, zählen insbesondere Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, t-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat. Unter Polynorbornen im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man ein amorphes Polymer oder Copolymer des Bicyclo[2,2,1]-2-heptens und der substituierten Derivate davon, wie in der US-A-3676390 beschrieben. Zu den Weichmachern für das Polynorbornen, die in der Lage sind, dessen Glasübergangstemperatur in den Bereich derjenigen von Kautschuk zu senken, zählen insbesondere von Petroleum abgeleitete aromatische Schweröle, Naphthenöle oder Paraffinöle, deren Stockpunkt unterhalb von 0°C und deren Flammpunkt oberhalb von 180°C liegt, Phthalsäurediester, wie Dioctyl- oder Didodecylphthalat. Diese Weichmacher können alleine oder in Mischung zur Anwendung kommen.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln vorliegenden Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind dem Fachmann bekannt und können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise bei niedrigem Druck und mäßiger Temperatur oder bei hohem Druck und höherer Temperatur. Entsprechend dem angegebenen Dichtebereich liegt ihr molarer Anteil an α -Olefin im allgemeinen im Bereich von 1–10%, je nach Art des α -Olefins. Zu den α -Olefinen, die Bestandteil dieser Copolymere sind, zählen insbesondere Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Erfindungsgemäß brauchbare Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind vorzugsweise Ethylen/Propylen/1-Buten-Terpolymer sowie Copolymere von Ethylen und höheren α -Olefinen (d. h. mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen), entsprechend der EP-A-070220. Letztere sind Copolymere mit einer besonders ausgeprägten makromolekularen Heterogenität, d. h., der Gehalt an α -Olefin kann in den kristallinen oder amorphen Fraktionen erheblich vom mittleren Gehalt an α -Olefinen im Copolymer abweichen. In bestimmten Copolymeren dieses Typs kann die Heterogenität so sein, daß der Gehalt an α -Olefinen in einer kristallinen Fraktion ein Zehntel des mittleren Gehalts und der Gehalt an α -Olefin in einer amorphen Fraktion bis zum 5fachen des mittleren Gehaltes beträgt. Bei diesen heterogenen Copolymeren handelt es sich vorteilhafterweise um diejenigen, deren kristalline Fraktionen einen einzigen Schmelzpunkt bei einer Temperatur im Bereich von 116–130°C aufweisen. Als weitere bevorzugte Eigenschaften kann man nennen:

- einen Ungesättigtheitsgrad von etwa 0,25–0,50 Doppelbindungen pro 1000 Kohlenstoffatome,
- einen Polydispersionsindex im Bereich von etwa 3–9, wenn das Copolymer ein einziges α -Olefin umfaßt und im Bereich von 6–12, wenn das Copolymer wenigstens zwei α -Olefine umfaßt,
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von etwa 12000–60000.

Um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu verbessern, ist es vorteilhaft, eine Vernetzung des Polynorbornens vorzunehmen, beispielsweise durch ein dynamisches Vulkanisationsverfahren.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine thermoplastische Zusammensetzung, die eine Mischung aus etwa 20–70 Gew.-Teilen vernetztes Polynorbornen, etwa 80–30 Gew.-Teilen eines kristallinen Polymers auf Olefinbasis und einen Weichmacher für das Polynorbornen in einer Menge umfaßt, die ausreicht, um dessen Glasübergangstemperatur bis in den Bereich derjenigen des Kautschuks zu senken, wobei diese Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß das kristalline Polymer auf Olefinbasis ausgewählt ist unter einem Polymer oder einer Mischung von Polymeren, umfassend:

- 5–100 Gew.-% eines Copolymeren von Ethylen und wenigstens einem Alkylacrylat, dessen Alkylgruppe 1–8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Copolymer eine Fließzahl im Bereich von etwa 0,1–20 dg/min aufweist; und
- 0–95 Gew.-% eines Copolymeren von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3–10 Kohlenstoffatomen, wobei das Copolymer eine Dichte im Bereich von etwa 0,89 bis 0,93, eine Kristallinität im Bereich von etwa 15–50% und eine Fließzahl im Bereich von etwa 0,5–15 dg/min aufweist.

Die in diesen Mitteln enthaltenen Ethylen/ α -Olefin-Copolymere und Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere wurden bereits oben im Zusammenhang mit den Zusammensetzungen detailliert beschrieben. Sie ein nicht-vernetztes Polynorbornen enthalten. In den

erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen liegt das mit einem Weichmacher versetzte, vernetzte Polynorbornen vorteilhafterweise in Form von kleinen dispergierten Teilchen vor, so daß die Zusammensetzung wie ein thermoplastisches Material umgeformt und verarbeitet werden kann.

Im allgemeinen können die für die Vulkanisation von Dienkautschuk geeigneten Vernetzungssysteme auch für die Vernetzung des Polynorbornens in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen verwendet werden. Zu brauchbaren Vernetzungsmitteln für Kautschuk kann man Vulkanisationsmittel auf Basis von Schwefel, Peroxiden, Phenolharzen, Azo-, Maleimido-, Urethanverbindungen und Verbindungen mit Chinoidstruktur nennen, wie beispielsweise Schwefel oder schwefelbildende Verbindungen, wie Tetramethylthiuramdisulfid, Thiuramdisulfid, Benzothiazylsulfid und Dipentamethylthiuramhexasulfid, oder m-Phenyl-bis-maleimid, Benzochinondioxim, Bleiperoxid, Diorthotolylguanidin, 4,4'-Dithiodimorpholin, etc. Diese Vulkanisationsmittel können vorteilhafterweise zusammen mit wenigstens einem Vulkanisationsaktivator oder -beschleuniger, wie Zinkoxid, Magnesiumoxid, Benzothiazolsulfamid, Zinnchlorid, Zinkdiäthylthiocarbamat, Zinkphenylethylthiocarbamat, Tellurethylthiocarbamat etc., zur Anwendung kommen. Wenn freier Schwefel oder eine schwefelbildende Verbindung als Vulkanisationsmittel zur Anwendung kommt, ist es bevorzugt, den Vulkanisationsaktivator oder -beschleuniger in einer wesentlichen Menge zur Anwendung zu bringen, d. h. beispielsweise den Aktivator oder Beschleuniger in der etwa 1- bis 3fachen Gewichtsmenge des Vulkanisationsmittels.

Die Bestandteile des Vernetzungssystems und insbesondere das Vulkanisationsmittel verwendet man in üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen, die zu einer beinahe vollständigen Vernetzung des Polynorbornens führen, ohne dessen Elastizität so weit zu reduzieren, daß es nicht mehr kautschukartig ist. In den erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen ist das Polynorbornen vorzugsweise derart vernetzt, daß nicht mehr als etwa 10%, vorzugsweise nicht mehr als etwa 5% des Polynorbornens mit einem Lösungsmittel, wie siedendes Xylol, extrahiert werden können, in dem das nicht-vernetzte Polynorbornen vollständig löslich ist, ebenso wie das Ethylen/ α -Olefin- und das Ethylen/Alkylacrylat-Copolymer. Dieser Extraktionstest ermöglicht es zu untersuchen, ob das Ethylen/Alkylacrylat-Copolymer und gegebenenfalls das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer in wesentlichem Maße vernetzt sind, was eine Beeinträchtigung der Thermoplastizität der Zusammensetzung zur Folge hätte.

Für bestimmte Anwendungsmöglichkeiten müssen die Bruchfestigkeit und/oder die Ölbeständigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verbessert werden, ohne ihre oben beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften zu beeinträchtigen. Zu diesem Zweck wird das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer durch ein kristallines, im wesentlichen auf Propylen basierendes Polymer ersetzt. Bei dieser Ausführungsform ersetzt man bis zu 60 Gew.-% und vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers durch ein Polymer, dessen Fließzahl (bestimmt gemäß ASTM D 1238 bei 230°C unter Anwendung von 2,16 kg) im Bereich von 0,3–10 dg/min liegt, wobei das Polymer wenigstens 80 Mol.-% an Einheiten, die vom Propylen abgeleitet sind, und höchstens 20 Mol.-% an Einheiten enthält, die von einem Comonomer abgeleitet sind, das ausgewählt ist unter Ethylen und α -Olefinen mit 4–12 Kohlenstoffatomen. Dieses Polymer ist kristalliner Natur und, wenn es ausschließlich aus Propyleneinheiten besteht, vorzugsweise isotaktisch.

Für Anwendungsmöglichkeiten, bei denen eine hohe Beständigkeit gegenüber Ozon und/oder thermischer Alterung gewünscht ist, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Olefinelastomer umfassen, das einen Teil des Polynorbornens, und zwar bis zu einem Drittel der Gewichtsmenge an Polynorbornen ersetzt. Erfindungsgemäß brauchbare Olefinelastomere sind insbesondere Ethylen-terpolymere mit wenigstens einem α -Olefin mit 3–6 Kohlenstoffatomen und wenigstens einem Dien. Insbesondere bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere, wobei das Dien ausgewählt ist unter linearen oder cyclischen, konjugierten oder nicht-konjugierten Dienen, beispielsweise Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, 2-Alkyl-2,5-norbornadienen, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-(2-Propenyl)-2-norbornen, 5-(5-Hexenyl)-2-norbornen, 1,5-Cyclooctadien, Bicyclo[2,2,2]-octa-2,5-dien, Cyclopentadien, 4,7,8,9-Tetrahydroinden und Isopropylidentetrahydroinden. Die erfindungsgemäß brauchbaren elastomeren Terpolymere umfassen im allgemeinen etwa 15–60 Mol.-% an Einheiten, die vom Propylen abgeleitet sind, und etwa 0,1–20 Mol.-% an Einheiten, die von einem Dien abgeleitet sind.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können je nach den Anforderungen des Anwendungsgebietes vorteilhaft modifiziert werden durch Zugabe üblicher Bestandteile, wie:

- Weißpigmente (Titanoxid) oder Farbpigmente,
- Kuppler, wie Silane oder Titanate,
- Mittel gegen einen Abbau, beispielsweise das Mercaptobenzimidazol-Zinksalz,
- Stabilisatoren, beispielsweise polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin,
- Verarbeitungshilfsstoffe, wie langkettige aliphatische Amine, Stearinsäuresalze etc.,
- pulverförmige Füllstoffe, wie Ruß, Siliziumdioxid, Kaolin, Aluminiumoxid, Ton, Aluminiumsilikate, Talkum, Carbonate und
- Gleitmittel, wie Stearinsäure.

Die Zugabe der pulverförmigen Füllstoffe hat insbesondere eine Verbesserung der Bruchfestigkeit und in bestimmten Fällen eine Verbesserung der Bruchdehnung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen zur Folge. Die Menge an Füllstoff, die den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einverleibt werden kann, kann bis zu etwa 150 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polynorbornen betragen, wobei diese Menge je nach der Art des Füllstoffs variiert werden kann.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen, bei denen das Polynorbornen vernetzt vorliegt, werden vorzugsweise hergestellt durch dynamische Vulkanisation, d. h. durch Behandeln (Kneten) einer Mischung aus Polynorbornen, Weichmacher, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymer, Vernetzungssystem (wie oben angegeben) und gegebenenfalls Ethylen/ α -Olefin-Copolymer bei einer Temperatur und während eines Zeitraumes, die ausreichen, das Polynorbornen zu vernetzen. Das Kneten kann in einer üblichen Vorrichtung erfolgen, beispielsweise in einem Banbury-, Brabender-, Rheocord-Knetter oder einem Extruder bei einer Temperatur im Bereich von etwa 110–220°C während eines Zeitraums von etwa 3–15 min, wobei dieser Zeitraum umso kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Vor dem Kneten kann die Mischung in einem Innenmischer bei einer Temperatur im Bereich von etwa 60–120°C homogenisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung von Fertigprodukten und industriellen Produkten mittels Extrudieren, Spritzguß und Formpressen verwendet werden.

Die Zusammensetzungen können insbesondere in Extrudern verarbeitet werden, die vom gleichen Typ sind, wie die üblicherweise für die Verarbeitung von Polyolefinen verwendeten, d. h. mit einem Verhältnis von Länge/Durchmesser der Schnecke von etwa 18–28 und einer Kompression von vorzugsweise etwa 3,0. Das Temperaturprofil entlang der Schnecke ist im allgemeinen ziemlich flach, wobei die Temperaturdifferenz zwischen Eingang und Spritzmundstück etwa 10–20°C beträgt. Die Temperatur der Zusammensetzungen im Extruder (Temperatur der Masse) kann etwa 150–220°C, vorzugsweise 160–180°C, betragen. Die Extruder sind mit profilierten Spritzmundstücken ausgerüstet (beispielsweise von Metallwerkstätten profiliert). Die Extrusionsgeschwindigkeit beträgt etwa 15–50 m/min und das Extrudat unterliegt praktisch keinem Recken am Ausgang; es wird in einem Wasserbad abgekühlt und zu einer Ziehbank geführt, deren Geschwindigkeit im allgemeinen etwa 100–110% der Extrusionsgeschwindigkeit beträgt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mit Hilfe von Injektionspressen vom gleichen Typ, wie die üblicherweise für Polyethylen hoher und niedriger Dichte und für Polypropylen verwendeten, abgespritzt werden. Die Temperatur der Masse in der Presse, die vom Anteil des Weichmachers in der Zusammensetzung abhängt, beträgt im allgemeinen etwa 120–200°C. Je höher der Anteil an Weichmacher ist, um so niedriger ist diese Temperatur. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, einen Injektionsdruck zu verwenden, der höher ist als der Arbeitsdruck, um die Fließfähigkeit der Masse während des Gießens zu erhöhen. Beispielsweise kann man einen Injektionsdruck von 700 bar anwenden, wenn der Arbeitsdruck 150 bar ist. Die Geschwindigkeit der Plastifizierschnecke liegt üblicherweise bei etwa 100–200 Umdrehungen/min. Je nach dem gewählten Injektionstakt kann die Temperatur der Form zwischen etwa –10°C und +40°C betragen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden insbesondere Anwendung zur Herstellung von Schläuchen, Dichtungsmaterialien für die Bau- und Automobilindustrie, Staubschutzmanschetten für die Automobilindustrie, Spritzgußartikeln, wie Vollräder für die Spielzeugindustrie etc.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

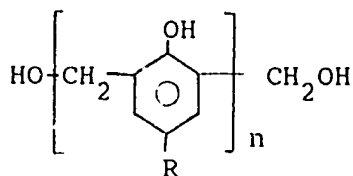
Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einer ersten Stufe formuliert man Polynorbornen mit einem Weichmacher, einem Füllstoff, einem Mittel zur Verhinderung des Abbaus, einem Vulkanisationsmittel, einem Pigment und einem Gleitmittel in einem Innenmischer bei 100 Upm, der auf 80°C einreguliert ist, während 6 min. Anschließend wird aus der so erhaltenen Formulierung eine Folie geformt, indem man sie über eine auf 60°C einregulierte Mischwalze führt, wobei ein Vulkanisationsbeschleuniger zugegeben wird. In einer zweiten Stufe wird ein kristallines Polyolefin zu der Kautschukmasse gegeben und in einem Brabender-Knetter bei 90 Upm 8 min bei einer Temperatur von 180°C behandelt. Die erhaltene Zusammensetzung wird gewonnen und unter Druck zu Platten von 2,5 mm geformt. Von diesen Platten werden die folgenden Eigenschaften bestimmt:

- Shore-Härte A, bestimmt gemäß ASTM-D 2240,
- Bruchdehnung, ausgedrückt in % und bestimmt gemäß ASTM-D 412,
- Modul bei 100% Dehnung, ausgedrückt in MPa und bestimmt gemäß ASTM-D 412
- Dehnung, ausgedrückt in % und bestimmt gemäß ASTM-D 412 (nach Dehnung um 100%).

Schließlich wird die bleibende Verformung unter Druck (DRC) während 22 h bei 70°C an 12,5 mm Proben, die um 25% verformt sind, gemessen. Sie wird bestimmt gemäß ASTM-D 395 und ist ausgedrückt in %. In diesem Vergleichsbeispiel ist:

- das kristalline Polyolefin ein Polyethylen gemäß US-A-4203884 mit einer Dichte von 0,962 und einer Fließzahl von 5,3 dg/min, vertrieben von der Firma SOLVAY unter der Handelsbezeichnung „ELTEX A 1050 F“,
- das Polynorbornen ein handelsübliches Produkt der Anmelderin mit der Bezeichnung „NORSOREX“,
- der Weichmacher ein Paraffinöl mit einem Flammpunkt von 225°C und einem Stockpunkt von –10°C, vertrieben von EXXON unter der Bezeichnung „FLEXON 876“,
- der pulverförmige Füllstoff kalziniertes Kaolin,
- das Mittel zur Verhinderung des Abbaus Mercaptobenzimidazol-Zinksalz, vertrieben von der Fa. SAFIC-ALCAN unter der Bezeichnung „ZMBI“,
- das Vulkanisationsmittel ein Phenolharz der Formel:



- worin $n = 4$ oder 5 und R einen Alkylrest bedeutet, vertrieben von der Fa. SCHENECTADY unter der Bezeichnung „SP 1045“,
- das thermische Stabilisierungsmittel ein chloresulfoniertes Polyethylenelastomer, vertrieben von der Fa. DU PONT DE NEMOURS unter der Bezeichnung „HYPALON 20“,
- der Vulkanisationsbeschleuniger eine Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Zinnchlorid $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Zinkoxid,
- das Pigment Titanoxid und
- das Gleitmittel Searinsäure.

Die Gewichtsmengen der Bestandteile der Zusammensetzung sowie die Meßergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 2 und 3

Unter Anwendung der gleichen Bedingungen und der gleichen Bestandteile wie in Beispiel 1, ausgenommen das kristalline Polymer auf Olefinbasis und beim Beispiel 3 der Weichmacher, stellt man verschiedene Zusammensetzungen her, deren Eigenschaften in der nachfolgenden Tabelle I angegeben sind.

Das zur Anwendung kommende kristalline Polymer auf Olefinbasis ist ein Ethylen/Butylacrylat-Copolymer mit einer Dichte von 0,930 und einer Fließzahl von 0,65 dg/min, das 7,3 Gew.-% n-Butylacrylat enthält.

Der gemäß Beispiel 3 zur Anwendung kommende Weichmacher ist eine Mischung, die auf das Gewicht bezogen, zwei Drittel Paraffinöl „FLEXON 876“ und ein Drittel Dioctylphthalat enthält.

Tabelle I

Beispiel	1	2	3
Polynorbornen	55,4	55,4	70
Weichmacher	83,2	83,2	105
Mittel gegen Abbau	1,1	1,1	1,4
Vulkanisationsmittel	12,1	12,1	16,8
Pigment	5,5	5,5	7
Gleitmittel	0,6	0,6	0,7
Vulkanisationsbeschleuniger	5,0	5,0	6,4
krist. Polymer auf Olefinbasis	44,6	44,6	30
Füllstoff	22,2	22,2	28
Shore-Härte A	76	63	40
Bruchdehnung	190	240	330
Modul bei 100 % Dehnung	7,8	1,7	0,8
Dehnung	26	20	17
DRC	49	41	47

Beispiele 4 und 5

In einer ersten Stufe formuliert man Polynorbornen mit einem Weichmacher, einem Füllstoff, einem Mittel gegen den Abbau, einem Vulkanisationsmittel und einem Gleitmittel in einem auf 80°C einregulierten Innenmischer während 6 min bei 100 Upm. Die erhaltene Formulierung wird anschließend zu einer Folie geformt, indem man sie über einen auf 60°C einregulierten Mischzylinder führt, wobei ein Vulkanisationsbeschleuniger zugegeben wird. In einer zweiten Stufe wird zu der Kautschukmasse ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer und ein Ethylen/Acrylat-Copolymer gegeben und die Masse in einem Brabender-Knetter bei 90 Upm 8 min bei einer Temperatur von 180°C behandelt. Die erhaltene Zusammensetzung wird gewonnen und unter Kompression zu Platten von 2,5 mm geformt. Von diesen Platten werden die folgenden Eigenschaften bestimmt:

- Shore-Härte A, bestimmt gemäß ASTM-D 2240,
- Bruchdehnung, ausgedrückt in % und bestimmt gemäß ASTM-D 412,
- Exsudation des Weichmachers, bestimmt durch 8tägiges Berühren der Platten nach ihrer Fabrikation.

In diesen Beispielen verwendet man als:

- Ethylen/ α -Olefin-Copolymer ein Ethylen/1-Buten-Copolymer mit einer Dichte von 0,910 und einer Fließzahl von 1 dg/min und einer Kristallinität von 30%, vertrieben unter der Handelsbezeichnung „NORSOFELX FW 1600“,
- Ethylen/Acrylat-Copolymer ein Copolymer, das 15 Gew.-% Methylacrylat umfaßt und eine Fließzahl von 0,3 dg/min aufweist,
- Polynorbornen das Handelsprodukt „NORSOREX“ der Anmelderin,
- Weichmacher ein Naphthenöl mit einem Flammpunkt von 195°C, vertrieben von der Fa. TEXACO unter der Handelsbezeichnung „DEALEN RD 25“,
- pulverförmigen Füllstoff kalziniertes Kaolin,
- Gleitmittel Stearinsäure,
- Vulkanisationsmittel eine Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Tetramethylthiuramdisulfid und 4,4'-Dithiomorpholin,
- Vulkanisationsbeschleuniger eine Mischung aus Zinkdiäthylcarbammat, Zinkphenylethylcarbammat, Tellurethylthiocarbamat und Zinkoxid im Gewichtsverhältnis von 2/0,5/1/3,
- Stabilisator ein von BAYER unter der Handelsbezeichnung „VULKALENT E“ vertriebenes Produkt.

Die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile sowie die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Beispiel	4	5
Polynorbornen	35	40
Weichmacher	79	90
Füllstoff	35	40
Vulkanisationsmittel	1,0	1,2
Gleitmittel	0,5	0,5
Vulkanisationsbeschleuniger	2,2	2,6
Ethylen/ α -Olefin-Copolymer	37	43
Ethylen/Acrylat-Copolymer	28	17
Shore-Härte A	64	60
Bruchdehnung	350	300
Exsudation	nein	nein