



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 453 T2** 2007.09.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 577 329 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 453.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/16630**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 786 287.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/060937**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 8/44** (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 25/04 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2002379677 27.12.2002 JP

(73) Patentinhaber:
JSR Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB

(72) Erfinder:
**KANAE, Kentarou, Chuo-ku, Tokyo 104-0045, JP;
HAYAKAWA, Toshiyuki, Chuo-ku, Tokyo 104-0045,
JP; TANAKA, Minoru, Chuo-ku, Tokyo 104-0045,
JP; MORIKAWA, Akihiko, Chuo-ku, Tokyo
104-0045, JP**

(54) Bezeichnung: **OLEFINISCHE THERMOPLASTISCHE ELASTOMERSCHICHT, HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR UND LAMINATE**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht, Elastomerblatt bzw. Elastomerfolienbahn („olefinic thermoplastic elastomer sheet“) und ein Herstellungsverfahren dafür und ein Laminat mit einer Oberflächenschicht bestehend aus dieser Schicht und insbesondere auf eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht, die hervorragend in der Gummielastizität, Flexibilität, den mechanischen Eigenschaften, der Kratzfestigkeit und der Form- oder Gestaltbarkeit und in der Bearbeitbarkeit in einem Herstellungsverfahren ist, und auf ein Laminat davon.

STAND DER TECHNIK

[0002] Olefinische thermoplastische Elastomerschichten zogen die Aufmerksamkeit als Ersatzschichten für z. B. Polyvinylchloridschichten auf sich, die weithin als Oberflächenmaterialien im Inneren von Automobilen genutzt wurden, und für vulkanisierte Kautschukschichten, die auf vielen Gebieten verwendet werden, weil sie derartige Vorteile haben, dass sie hervorragend in der Wärmebeständigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Kältebeständigkeit sind, in der Lage sind durch die gleichen Verfahren wie bei thermoplastischen Harzen geformt oder gestaltet zu werden, recycelt werden können und vergleichsweise preiswert sind.

[0003] Als olefinische thermoplastische Elastomermaterialien waren welche bekannt, die durch Mischung eines olefinischen Harzes mit einem olefinischen Copolymer-Kautschuk erhalten werden, die durch teilweises Vernetzen eines olefinischen Harzes und eines olefinischen Copolymer-Kautschuks mit einem Vernetzungsmittel erhalten werden, und Ähnliche (siehe z. B. den folgenden Stand der Technik 1).

[0004] Da die herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten gering in der Beständigkeit beim Kratzen der Oberfläche sind (Kratzfestigkeit) wiesen die Elastomerschichten jedoch ein Problem auf, dass sie ungeeignet für die Verwendung als Oberflächenmaterialien für Innenteile von Automobilen sind, z. B. als innere Paneele oder Konsolenkästen, bei denen Kratzfestigkeit erforderlich ist.

Stand der Technik 1: Japanische Patentanmeldung Offenlegungsschrift Nr. 2400-26668.

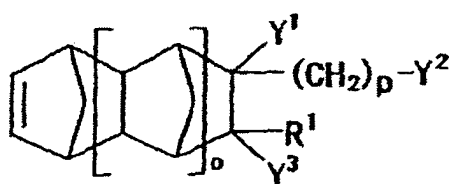
OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung erfolgte auf der Grundlage der vorhergehenden Umstände und die Aufgaben davon sind eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht zur Verfügung zu stellen, welche die gleiche Gummielastizität, Flexibilität und Formungs- oder Gestaltungs- und Verarbeitungsfähigkeit wie die von herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten hat, und gut in den mechanischen Eigenschaften und hervorragend besonders in der Kratzfestigkeit ist, und ein Herstellungsverfahren dafür und ein Laminat mit einer aus dieser Schicht bestehenden Oberflächenschicht.

[0006] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht zur Verfügung gestellt, die aus einem Elastomermaterial mit einem olefinischen statistischen Copolymer besteht, das durch Copolymerisation von Ethylen, einem α -Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem ungesättigten Monomer mit einer funktionellen Gruppe erhalten wird, und wahlweise mit einem nicht-konjugierten Dien und einem Metallion für das Vernetzen des olefinischen statistischen Copolymers.

[0007] In der olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung ist das ungesättigte Monomer mit einer funktionellen Gruppe eine funktionelle cyclische Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird:

Allgemeine Formel (1):



wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Y^1 , Y^2 und Y^3 bezeichnen, unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10

Kohlenstoffatomen oder -COOH, unter der Voraussetzung, dass wenigstens eines von Y^1 , Y^2 und Y^3 -COOH ist, und wenn wenigstens zwei von Y^1 , Y^2 und Y^3 -COOH sind, können sie miteinander verbunden sein, um ein Säureanhydrid (-CO-(O)-CO-) zu bilden, o ist eine ganze Zahl von 0 bis 2 und p ist eine ganze Zahl von 0 bis 5.

[0008] In der olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Elastomermaterial weiterhin eine polymere Verbindung ausgewählt aus einem thermoplastischen Harz, einem thermoplastischen Elastomer und Kautschuk und/oder einen Weichmacher umfassen.

[0009] Die Elastomerschicht kann bevorzugt eine Dicke von 10 µm bis 2 cm haben.

[0010] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht zur Verfügung gestellt, welches das Formen oder das Gestalten des vorher beschriebenen Elastomermaterials durch Extrusion, Kalandrieren, Lösungsmittelgießen, Spritzgießen, Vakuumformen, Pulverpastengießen oder Heißpressen umfasst.

[0011] Erfindungsgemäß wird ein Laminat mit einer Oberflächenschicht bestehend aus der vorher beschriebenen olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht zur Verfügung gestellt.

[0012] In dem erfindungsgemäßen Laminat kann eine untere Laminierung bevorzugt aus einem Material bestehen, das aus der Gruppe bestehend aus Kautschuk, Kunststoffen, thermoplastischen Elastomeren, Glas, Metallen, Textilien und Holz ausgewählt wird.

WIRKUNGEN DER ERFINDUNG

[0013] Die die olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten gemäß der vorliegenden Erfindung haben im gleichen Maße Gummielastizität, Flexibilität und Formungs- oder Gestaltungs- und Verarbeitungseigenschaften wie die herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten, überdies sind sie gut in ihren mechanischen Eigenschaften und hervorragend besonders in der Kratzfestigkeit, und können leicht durch Schmelzformen oder Ausformen, wie etwa Spritzgießen, Extrusion, Blasformen, Kompressionsformen, Vakuumformen, Pulverpastengießen, Laminatformen oder Kalandrieren oder Lösungsmittelgießen hergestellt werden.

[0014] Da die olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten gemäß der vorliegenden Erfindung eine gute Adhäsionsfähigkeit gegenüber anderen Materialien haben, können sie leicht integral auf die Oberfläche einer unteren Laminierung bestehend aus anderem Material in Lamine laminiert werden.

[0015] Demgemäß können die olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten gemäß der vorliegenden Erfindung und die Lamine mit einer Oberflächenschicht bestehend aus einer derartigen Schicht weithin als innere oder äußere Oberflächenmaterialien für Automobilstoßdämpfer, Außenformteile, Fensterabdichtungen, Türabdichtungen, Rumpfabdichtungen, Dachseitenschienen, Embleme, innere Paneele, Türverkleidungen, Konsolenkästen usw. verwendet werden, in welchen die herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomere verwendet werden, Wetterstreifen und Ähnliche, Lederschichten, für welche Kratzfestigkeit erforderlich ist, Versiegelungsmaterialien, innere oder äußere Oberflächenmaterialien und ähnliche für Flugzeuge und See-Schiffe, Versiegelungsmaterialien, innere oder äußere Oberflächenmaterialien, wasserfeste Schichtmaterialien und ähnliche für Hoch- und Tiefbau, Versiegelungsmaterialien und ähnliche für allgemeine Maschinen und Vorrichtungen, Verpackungen, Oberflächenmaterialien, Gehäuse und ähnliche für lichtelektrische Teile, Walzen und Reinigungsschaber für Informationsinstrumente, Filme für elektronische Teile, Schutzfilme in dem Herstellungsverfahren von Halbleitern und Flachbildschirme (flat panel displays; FPD), wie etwa Flüssigkristallbildschirme, Versiegelungsmaterialien, Schutzfilme für Abbildungen, wie etwa Photographien, dekorative Filme für Baumaterialien, Teile von medizinischen Instrumenten, elektrische Leitungen und allgemein verarbeitete Produkte, wie etwa Produkte des täglichen Bedarfs und von Sportartikeln.

[0016] Gemäß dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung können die vorher beschriebenen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten vorteilhaft hergestellt werden.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORM ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden hiernach ausführlich beschrieben.

[0018] Die olefinische thermoplastische Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung besteht aus ei-

nem Elastomermaterial mit einem olefinischen statistischen Copolymer (hiernach als "eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltendes Copolymer" bezeichnet), erhalten durch Copolymerisieren von wenigstens Ethylen, einem α -Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem Monomer mit einer funktionellen Gruppe, und einem Metallion für das Vernetzen des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers.

[0019] Der Begriff "Schicht" (bzw. „Blatt“, Folienbahn“; „sheet“), wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein Begriff, der die einschließt, die als "Film" bezeichnet werden, zusätzlich zu den allgemeinen als "Schicht" bezeichneten.

[Spezifische funktionelle Gruppe enthaltendes Copolymer]

[0020] In dem ein eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer, das die olefinische thermoplastische Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung aufbaut, wird Ethylen als ein essentieller Monomerbestandteil verwendet.

[0021] Der verwendete Anteil an Ethylen ist bevorzugt 35 bis 94,99 mol%, bevorzugter 40 bis 89,99 mol%, besonders bevorzugt 45 bis 84,99 mol%, auf der Grundlage des gesamten Monomerbestands.

[0022] Wenn der Anteil von verwendetem Ethylen weniger als 35 mol% ist, kann es in einigen Fällen schwierig werden, eine funktionelle cyclische Verbindung zu copolymerisieren, was im Folgenden beschrieben wird. Wenn andererseits der Anteil an verwendetem Ethylen 94,99 mol% übersteigt, kann es in einigen Fällen schwierig sein, die Gummielastizität zu erzielen, die für die resultierende plastische Elastomerschicht erforderlich ist.

[0023] In dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltendem Copolymer wird ein α -Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (hiernach als "spezifisches α -Olefin" bezeichnet) ebenfalls als ein essentielles Monomer verwendet. Wenn das α -Olefin mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen verwendet wird, wird die Copolymerisierbarkeit eines derartigen α -Olefins mit anderen Monomeren befriedigend.

[0024] Als spezifische Beispiele des spezifischen α -Olefins können erwähnt werden Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methylpenten-1, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen. Von diesen sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen bevorzugt, wobei Propylen und 1-Buten stärker bevorzugt sind.

[0025] Diese Verbindungen können entweder alleine oder in einer Kombination davon verwendet werden.

[0026] Der Anteil des verwendeten spezifischen α -Olefins ist bevorzugt 5 bis 50 mol%, bevorzugter 10 bis 45 mol%, besonders bevorzugt von 15 bis 40 mol%, auf der Grundlage des gesamten Monomerbestands.

[0027] Wenn der Anteil des verwendeten spezifischen α -Olefins weniger als 5 mol% ist, kann es in einigen Fällen schwierig werden Gummielastizität zu erzielen, die für die resultierende thermoplastische Elastomerschicht erforderlich ist. Wenn auf der anderen Seite der Anteil des verwendeten spezifischen α -Olefins 50 mol% übersteigt, kann in einigen Fällen die Beständigkeit der resultierenden thermoplastischen Elastomerschicht beeinträchtigt sein.

[0028] In dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer wird zusätzlich ein ungesättigtes Monomer (hiernach als "eine funktionelle Gruppe enthaltendes ungesättigtes Monomer" bezeichnet) mit einer durch ein Metallion vernetzbaren funktionellen Gruppe als ein essentieller Monomerbestandteil verwendet. Dieses eine funktionelle Gruppe enthaltende ungesättigte Monomer hat bevorzugt eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Epoxygruppe oder eine Sulfonsäuregruppe als die funktionelle Gruppe.

[0029] Als ein derartiges, eine funktionelle Gruppe enthaltendes ungesättigtes Monomer wird bevorzugt eine funktionelle cyclische Verbindung (hiernach als "spezifische funktionelle cyclische Verbindung" bezeichnet), dargestellt durch die vorhergehende allgemeine Formel (1) verwendet.

[0030] In der allgemeinen Formel (1), die die spezifische funktionelle cyclische Verbindung darstellt, ist R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Y^1 , Y^2 und Y^3 bezeichnen unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder -COOH, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines von Y^1 , Y^2 und Y^3 -COOH ist. Wenn wenigstens zwei von Y^1 , Y^2 und Y^3 -COOH sind, können sie miteinander verbunden sein, um ein Säureanhydrid (-CO-(O)-CO-) zu bilden.

[0031] Als spezifische Beispiele der Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen können Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decyl-Gruppen erwähnt werden.

[0032] Die Wiederholungszahl o ist eine ganze Zahl von 0 bis 2. Wenn die Wiederholungszahl o 3 oder mehr ist, kann es in einigen Fällen schwierig sein, eine derartige cyclische Verbindung mit anderen Monomeren zu copolymerisieren. Die Wiederholungszahl p ist eine ganze Zahl von 0 bis 5.

[0033] Eine derartige spezifische funktionelle cyclische Verbindung kann durch Kondensation von Cyclopentadienen mit einer funktionelle Gruppe enthaltende ungesättigte Verbindung durch die Diels-Alder-Reaktion hergestellt werden.

[0034] Als spezifische Beispiele der spezifischen funktionellen cyclischen Verbindung können erwähnt werden:

5,6-Dimethyl-5,6-dicarboxy-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5,6-Diethyl-5,6-dicarboxy-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5,6-Dimethyl-5,6-bis(carboxymethyl)-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5,6-Diethyl-5,6-bis(carboxymethyl)-bicyclo[2.2.1]-2-hepten, 5-Methyl-5-carboxy-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5-Ethyl-5-carboxy-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5-Carboxy-5-carboxymethyl-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5-Methyl-5-carboxymethyl-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 5-Ethyl-5-carboxymethyl-bicyclo[2.2.1]-2-hepten,
 8,9-Dimethyl-8,9-dicarboxy-tetracyclo-(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,
 8,9-Diethyl-8,9-dicarboxy-tetracyclo-(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen
 8-Methyl-8-carboxy-tetracyclo-(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen und
 8-Ethyl-8-carboxy-tetracyclo-(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen.

[0035] Der Anteil des verwendeten eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Monomers ist bevorzugt 0,01 bis 5 mol%, bevorzugter 0,01 bis 4 mol% auf der Grundlage des gesamten Monomerbestandteils.

[0036] Wenn der Anteil des verwendeten eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Monomers weniger als 0,01 mol% ist, wird die Vernetzungsdichte der resultierenden olefinische thermoplastische Elastomerschicht gering und die mechanische Festigkeit und die Kratzfestigkeit können sich verringern. Wenn der Anteil des verwendeten eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Monomers auf der anderen Seite 5 mol% übersteigt, wird die Vernetzungsdichte der resultierenden olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht zu hoch und so kann möglicherweise die Fließfähigkeit davon herabgesetzt werden. Es ist folglich nicht bevorzugt, das eine funktionelle Gruppe enthaltende ungesättigte Monomer in einem derartig geringen oder hohen Anteil zu verwenden.

[0037] In dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer kann ein nicht-konjugiertes Dien als ein optionaler Monomerbestandteil zusätzlich zu den vorgeschriebenen essentiellen Monomerbestandteilen verwendet werden.

[0038] Als spezifische Beispiele des nicht-konjugierten Diens können lineare acyclische Diene, wie etwa 1,4-Hexadien, 1,6-Hexadien und 1,5-Hexadien, verzweigte acyclische Diene, wie etwa 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 5,7-Dimethylocta-1,6-dien, 3,7-Dimethyl-1,7-octadien, 7-Methylocta-1,6-dien und Dihydromyrcen und alicyclische Diene, wie etwa Tetrahydroinden, Methyltetrahydroinden, Dicyclopentadien, Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Propenyl-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-Cyclohexyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen erwähnt werden. Diese Verbindungen können entweder alleine oder in einer Kombination davon verwendet werden.

[0039] Als bevorzugte Verbindungen von den vorher erwähnten nicht-konjugierten Dienen können 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien und 5-Ethyliden-2-norbornen erwähnt werden.

[0040] Der Anteil des verwendeten nicht-konjugierten Diens ist bevorzugt 0 bis 10 mol% auf der Grundlage des gesamten Monomerbestandteils. Wenn der Anteil des verwendeten nicht-konjugierten Diens 10 mol% übersteigt, kann die Beständigkeit der resultierenden thermoplastischen Elastomerschicht in einigen Fällen verringert werden.

[0041] Das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer hat eine Masse gemittelte Molekülmasse Mw von allgemein 1.000 bis 3.000.000, bevorzugt 3.000 bis 1000000, weiter bevorzugt 5.000 bis

700.000 reduziert auf Polystyrol, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

[0042] Das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer hat bevorzugt eine Schmelzflussrate (melt flow rate; MFR) von 0,01 bis 100 g/10 min, bevorzugter 0,05 bis 50 g/10 min gemessen unter Bedingungen einer Temperatur von 230°C und einer Belastung von 10 kg.

[0043] Weiterhin hat das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von -90 bis 50°C, insbesondere -70 bis 10°C.

[0044] Das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer kann ein Öl verstrecktes Polymer sein, das durch Zugabe eines Weichmachers nach der Polymerisation erhalten wird.

[Metallion]

[0045] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Metallion bindet ionisch an die funktionelle Gruppe in dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer, wodurch eine vernetzte Struktur zwischen Molekülen des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers gebildet wird. Als Beispiele für ein derartiges Metallion können Ionen von Metallen der Gruppe I bis VIII im Periodensystem genannt werden, wie etwa Lithium, Kalium, Natrium, Aluminium, Magnesium, Calcium, Barium, Cäsium, Strontium, Rubidium, Titan, Zink, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei und Zirkonium. Von diesen sind Metallionen von Kalium, Natrium, Aluminium, Magnesium, Barium, Zink, Eisen, Zirkonium, Calcium, Titan und Blei bevorzugt.

[Andere Bestandteile]

[0046] In dem Elastomermaterial, das die olefinische thermoplastische Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung bildet, kann die polymere Verbindung ausgewählt aus thermoplastischem Harz, thermoplastischem Elastomer und Kautschuk enthalten sein.

[0047] Keine besondere Beschränkung wird auf eine derartige polymere Verbindung auferlegt, solange sie eine andere Verbindung als das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer ist, und verschiedene Verbindungen können verwendet werden. Spezifische Beispiele davon enthalten Ionomere, Aminoacrylamidpolymere, Polyethylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere davon, Polyisobutylen, Ethylenvinylchloridpolymere, Ethylen-Vinylalkoholpolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenoxid, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polypropylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere davon, Polyisobutylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere davon, chloriertes Polypropylen, 4-Methylpenten-1-Harze, Polystyrol, ABS-Harze, ACS-Harze, AS-Harze, AES-Harze, ASA-Harze, MBS-Harze, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharze, Vinylidenchloridharze, Polyamidharze, Polycarbonat, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharze, Vinylidenchloridharze, Vinylalkoholharze, Vinylacetalharze, Methylmethacrylatharze, Fluorharze, Polyetherharze, Polyethylenterephthalat, Polyacrylate, Polyamidharze, Ethylen · α -Olefin-Copolymer-Kautschuke und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere davon, Ethylen · α -Olefin · nicht-konjugierte Diene-Terpolymer-Kautschuke, Styrol · Butadien-Kautschuke und hydrierte Produkte davon, Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Styrol · Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk und hydrierte Produkte davon, Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Butadien-Kautschuk, Isopren-Kautschuk und hydrierte Produkte davon, Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Isopren-Kautschuk, Styrol · Isopren-Kautschuk und hydrierte Produkte davon, Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Styrol · Isopren-Kautschuk, Nitril-Kautschuk und hydrierte Produkte davon, Acrylkautschuk, Siliconkautschuk, Fluorkautschuk, Butylkautschuk, natürlicher Kautschuk, thermoplastische Elastomere vom chlorierten Polyethylentyp, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, hydrierte Produkte von Styrol · Butadien-Blockcopolymeren, hydrierte Produkte von Styrol · Isopren-Blockcopolymeren, olefinische thermoplastische Elastomere vom einfachen Mischtyp, olefinische thermoplastische Elastomere vom Implantattyp, olefinische thermoplastische Elastomere vom dynamisch vernetzten Typ, thermoplastische Elastomere vom Polyvinylchloridtyp, thermoplastische Elastomere vom Polyurethantyp, thermoplastische Elastomere vom Polyestertyp, thermoplastische Elastomere vom Polyamidtyp und fluorhaltige thermoplastische Elastomere. Polyethylen, Polypropylen, hydrierte Produkte von Styrol · Butadien-Kautschuk und hydrierte Produkte von Butadien-Kautschuk sind besonders bevorzugt. Diese polymeren Verbindungen können entweder alleine oder in einer Kombination davon verwendet werden.

[0048] Der Anteil der verwendeten polymeren Verbindung ist höchstens 300 Gewichtsteile, bevorzugt 1 bis 200 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers.

[0049] Ein Weichmacher kann in dem Elastomermaterial enthalten sein.

[0050] Dieser Weichmacher kann in eine Monomerlösung für den Erhalt des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers gegeben werden, oder nach Herstellung des Elastomermaterials oder der Herstellung der Schicht.

[0051] Keine besondere Beschränkung wird auf einen derartigen Weichmacher auferlegt, soweit der ein allgemein für Kautschuk verwendeter Weichmacher ist. Beispiele davon enthalten Benzinkohlenwasserstoffe, wie etwa paraffinische, naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe, niedermolekulare Wasserstoffe von Polybuten- und Polybutadien Typen. Von diesen sind Benzinkohlenwasserstoffe bevorzugt, und die mit einer relativen Molekülmasse von 300 bis 2.000, besonders 500 bis 1.500, bezogen auf die massegemittelte Molekülmasse, sind bevorzugt.

[0052] Ein aus einem Benzinkohlenwasserstoff bestehender Weichmacher für Kautschuk ist allgemein eine Mischung von 3 Kohlenwasserstoffen, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einem naphthenischen Kohlenwasserstoff und einem paraffinischen Kohlenwasserstoff. Der Weichmacher wird als paraffinisches Öl klassifiziert, wenn sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem paraffinischen Kohlenwasserstoff auf wenigstens 50% der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome beläuft, der Weichmacher wird als naphthenisches Öl klassifiziert, wenn sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den naphthenischen Kohlenwasserstoff auf 30 bis 45% der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome beläuft und der Weichmacher wird als aromatisches Öl klassifiziert, wenn sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den aromatischen Kohlenwasserstoff auf wenigstens 30% der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome beläuft. In der vorliegenden Erfindung wird das paraffinische Öl bevorzugt, wobei hydriertes paraffinisches Öl besonders bevorzugt ist. Die Benzinkohlenwasserstoffe haben bevorzugt eine kinematische Viskosität von 20 bis 800 cSt, insbesondere 50 bis 600 cSt bei 40°C, und einen Fließpunkt von -40 bis 0°C, insbesondere -30 bis 0°C.

[0053] Der Anteil des verwendeten Weichmachers ist höchstens 100 Gewichtsteile, bevorzugt 1 bis 67 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers.

[0054] Das Elastomermaterial kann weiterhin verschiedene Sorten von Additiven enthalten, z. B. Schmierstoffe, Stabilisatoren, wie etwa Antioxidationsmittel, Wärmestabilisatoren, Witterungsstabilisatoren, Metalldeaktivatoren, Ultraviolettabsorptionsmittel, Lichtstabilisatoren und Kupferinhibitoren, antibakterielle und Schimmel verhindernde Mittel, Dispersionsmittel, plastisch machende Zusätze, Keimbildner, Flammschutzmittel, Klebrigmacher, Schaumhilfen, Farbstoffe, wie etwa Titanoxid und Ruß, Pigmente, Füllstoffe, wie etwa Metallepulver, wie etwa Ferrit, anorganische Fasern, wie etwa Glasfaser und Metallfaser, organische Fasern, wie etwa Kohlenstofffasern und Aramidfasern, Verbundstofffasern, anorganische Whisker, wie etwa Kaliumtitanatwhisker, Glasperlen, Glasballons, Glasflocken, Asbest, Mica, Calciumcarbonat, Talk, Siliciumdioxid, Aluminiumdioxid, Aluminiumoxidsiliciumdioxid, Calciumsilicat, Hydrotalcit, Kaolin, Diatomeenerde, Graphit, Bims, Ebonitpulver, Baumwollflocken, Korkpulver, Bariumsulfat und Polymerperlen, oder Mischungen davon, Füllstoffe, wie etwa Polyolefinwachse, Cellulosepulver, Kautschukpulver und Sägemehl, und niedermolekulare Polymere, wie erforderlich.

[Elastomermaterial]

[0055] Das Elastomermaterial, das die olefinische thermoplastische Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung bildet, kann in der folgenden Art und Weise hergestellt werden.

[0056] Das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer wird zunächst durch copolymerisation von Ethylen, dem spezifischen α -Olefin und dem eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Monomer und wahlweise dem nicht-konjugierten Dien hergestellt.

[0057] Es gibt keine besondere Beschränkung für das spezifische Herstellungsverfahren für das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer. Jedoch kann das in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsschrift Nr. 2001-247629 beschriebene Verfahren geeigneterweise verwendet werden.

[0058] Das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer (hiernach ebenfalls als "Bestandteil (A)" bezeichnet) wird dann mit einer Metallverbindung (hiernach ebenfalls als "Bestandteil (B)" bezeichnet) gemischt, welche das Metallion für die Vernetzung dieses Bestandteils (A) und der anderen verwendeten Bestandteile wie erforderlich unter passenden Bedingungen zuführt, so dass eine vernetzte Struktur durch Bestandteil (A) und Bestandteil (B) gebildet wird, wodurch das Elastomermaterial erhalten wird.

[0059] Als die den Bestandteil (B) aufbauende Metallverbindung kann ein Metalloxid, ein Metallhydroxid, ein Metallsalz, eine organische Metallverbindung, ein Metallsalz einer einwertigen Carbonsäure oder Ähnliche verwendet werden.

[0060] Spezifische Beispiele des als Bestandteil (B) verwendeten Metalloxids enthalten CuO, MgO, BaO, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SnO, CaO und TiO₂.

[0061] Spezifische Beispiele des als der Bestandteil (B) verwendeten Metallhydroxids enthalten LiOH, NaOH, KOH, Cu(OH)₂, CuO(OH)₂, Mg(OH)₂, Mg₂O(OH)₂, Ba(OH)₂, Zn(OH)₂, Sn(OH)₂ und Ca(OH)₂.

[0062] Spezifische Beispiele der als Bestandteil (B) verwendeten organischen Metallverbindungen enthalten organische Aluminiumverbindungen, organische Titanverbindungen, organische Phosphorverbindungen, organische Borverbindungen, organische Zirkoniumverbindungen, organische Galliumverbindungen, organische Zinnverbindungen, organische Magnesiumverbindungen, organische Tellurverbindungen, organische Indiumverbindungen, organische Zinkverbindungen und organische Vanadiumverbindungen.

[0063] In dem als Bestandteil (B) verwendeten Metallsalz der einwertigen Carbonsäure hat die Carbonsäure bevorzugt 3 bis 23 Kohlenstoffatome. Spezifische Beispiele einer derartigen Carbonsäure enthalten Propionsäure, Acrylsäure, Buttersäure, Methacrylsäure, Valeriansäure, Hexansäure, Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Decansäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure, Naphthensäure und Benzoesäure.

[0064] Diese Metallverbindungen können mit einem Silankopplungsmittel oder höheren Fettsäuren zum Zweck der Verbesserung ihrer Dispergierbarkeit in dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer, d.h. Bestandteil (A), behandelt werden.

[0065] Diese Metallverbindungen können entweder alleine oder in einer Kombination davon verwendet werden.

[0066] Der Anteil der als Bestandteil (B) verwendeten Metallverbindung ist allgemein 0,1 bis 20 Gewichtsteile, bevorzugt 0,2 bis 15 Gewichtsteile, insbesondere 0,5 bis 10 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers, d.h. Bestandteil (A). Wenn dieser Anteil weniger als 0,1 Gewichtsteile ist, hat die resultierende olefinische thermoplastische Elastomerschicht eine geringe Vernetzungsdichte und ihre mechanische Beständigkeit und Kratzfestigkeit kann sich verringern. Wenn dieser Anteil auf der anderen Seite 20 Gewichtsteile übersteigt, wird die Vernetzungsdichte der resultierenden olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht zu hoch und so kann ihre Fließfähigkeit möglicherweise verringert werden. Es ist folglich nicht bevorzugt, die Metallverbindung in einem derartig geringen oder hohen Anteil zu verwenden.

[0067] Als ein Verfahren zur Mischung und Vernetzung des vorher beschriebenen Bestandteils (A), Bestandteils (B) und der wie erforderlich verwendeten anderen Bestandteile können verschiedene Verfahren verwendet werden, wie etwa ein Verfahren, in welchem Lösungen oder Dispersionen der entsprechenden Bestandteile hergestellt werden, und diese Lösungen und Dispersionen werden gemischt, und ein Verfahren unter Verwendung einer allgemein verwendeten Schmelz- und Knetvorrichtung. Jedoch ist ein Verfahren mit Mischen unter Wärmeeinwirkung von daher bevorzugt, dass ein Elastomermaterial mit stabilen Eigenschaften erhalten werden kann. Als spezifische Beispiele davon können die folgenden Verfahren (I) und (II) erwähnt werden.

(I) Ein Verfahren, in welchem eine Lösung mit dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer, d.h. Bestandteil (A), gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, eine Lösung oder Dispersion mit der Metallverbindung, d.h. Bestandteil (B), gelöst oder dispergiert in einem geeigneten Lösungsmittel, und eine Lösung oder Dispersion mit anderen wie erforderlich verwendeten Bestandteilen, wie etwa der polymeren Verbindung (hiernach ebenfalls als "Bestandteil (C)" bezeichnet) und des Weichmachers (hiernach ebenfalls als "Bestandteil (D)" bezeichnet), gelöst oder dispergiert, unter Wärmeeinwirkung gemischt werden, um das Copolymer zu vernetzen, oder in welcher der Bestandteil (A) in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und die Lösung erwärmt wird, während der Bestandteil (B) und die anderen wie erforderlich verwendeten Bestandteile, wie etwa der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D), in der Lösung gelöst oder dispergiert werden, oder die Lösung wird nach Lösung oder Dispersion von ihnen erwärmt.

(II) Ein Verfahren, in welchem das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer, d.h. Bestandteil (A), die Metallverbindung, d.h. Bestandteil (B), und die anderen wie erforderlich verwendeten Bestandteile, wie etwa der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D) gemischt werden, und die resultierende Mischung einer dynamischen Wärmebehandlung unterzogen wird, um das Copolymer zu vernetzen.

[0068] Keine besondere Beschränkung wird auf das in dem Verfahren (I) verwendete Lösungsmittel auferlegt. Jedoch werden z. B. ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, ein alicyclischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Halid davon bevorzugt verwendet, in denen das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer leicht gelöst wird. Als spezifische Beispiele davon können Butan, Pentan, Hexan, Heptan, 2-Butan, 2-Methyl-2-butan, Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlormethan und Dichlorethan erwähnt werden.

[0069] Wenn die Löslichkeit des verwendeten Bestandteils (B) in dem vorher erwähnten Lösungsmittel gering ist, kann eine Dispersion mit dem Bestandteil (B), dispergiert in einem suspendierten Zustand in dem Lösungsmittel, hergestellt werden. Alternativ kann ein anderes Lösungsmittel oder ein Additiv für die Lösung des Bestandteils (B) zugegeben werden.

[0070] Wenn die Löslichkeit des verwendeten Bestandteils (C) und des verwendeten Bestandteils (D) in dem vorher erwähnten Lösungsmittel gering ist, kann eine Dispersion mit dem Bestandteil (C) und dem Bestandteil (D), dispergiert in einem suspendierten Zustand in dem Lösungsmittel, hergestellt werden, ein anderes Lösungsmittel oder ein Additiv kann zur Lösung des Bestandteils (C) und des Bestandteils (D) zugegeben werden, oder der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D) können zugegeben werden, nachdem das Lösungsmittel entfernt wird, um sie einer dynamischen Wärmebehandlung zu unterziehen.

[0071] Der Anteil des ein spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers in der Lösung ist bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 0,2 bis 50 Gew.-%.

[0072] Der Gesamtanteil des Bestandteils (B) und des Aktivators in der Lösung oder Dispersion ist bevorzugt 0,01 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 50 Gew.-%.

[0073] Die Mischung der Lösungen oder Dispersionen können durch eine allgemein verwendete Lösungsrührvorrichtung erfolgen. Die Temperatur beim Mischen ist bevorzugt wenigstens 20°C, bevorzugter wenigstens 30°C.

[0074] Beim Mischen der Lösungen oder Dispersionen kann ein geeigneter Katalysator zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion zugegeben werden.

[0075] In dem Verfahren (II) bedeutet der Begriff "dynamische Wärmebehandlung" eine Behandlung, bei der sowohl eine Scherkraft ausübende Behandlung und eine Wärmebehandlung erfolgen. Eine derartige dynamische Wärmebehandlung kann z. B. mittels eines Schmelz- und Knetgerätes erfolgen. Dieses Schmelz- und Knetgerät kann entweder in diskontinuierlicher Bauart oder in einer kontinuierlichen Bauart sein. Als spezifische Beispiele des Schmelz- und Knetgeräts kann ein Schmelz- und Knetgerät von schubweiser Bauart, wie etwa eine offene Mischwalze, ein interner Banbury Mischer und Knetter und ein Schmelz- und Knetgerät in kontinuierlicher Bauweise, wie etwa ein Einzelschneckenextruder, ein kontinuierlicher Doppelschneckenextruder in gleichgerichtet rotierender Bauweise und ein kontinuierlicher Doppelschneckenextruder von unterschiedlich gerichteter rotierender Bauweise.

[0076] Als Beispiele für spezifische Verfahren können die folgenden Verfahren (II-1) und (II-2) erwähnt werden.

(II-1) Ein Verfahren, in welchem eine Mischung, die das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer, d.h. Bestand (A), die Metallverbindung, d.h. Bestandteil (B), und die wie erforderlich verwendeten anderen Bestandteile, wie etwa der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D), der dynamischen Wärmebehandlung durch Wärme erzeugt durch kontinuierliche Scherung mittels eines Doppelschneckenextruders unterzogen werden, um das Copolymer zu vernetzen, wodurch das Elastomermaterial hergestellt wird.

(II-2) Ein Verfahren, in welchem die Mischung, die das eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltende Copolymer, d.h. Bestand (A), die Metallverbindung, d.h. Bestandteil (B), und die anderen wie erforderlich verwendeten anderen Bestandteile, wie etwa der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D), einer dynamischen Wärmebehandlung durch Wärme erzeugt durch Scherung mittels eines Kneters in diskontinuierlicher Bauweise, um das Copolymer zu vernetzen, unterzogen werden, wodurch das Elastomermaterial hergestellt wird.

[0077] Die Behandlungsbedingungen in der dynamischen Wärmebehandlung variieren gemäß dem Schmelzpunkt des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers, das als Bestandteil (A) verwendet wird, der Art der als Bestandteil (B) verwendeten Metallverbindung, dem Schmelzpunkt der als Bestandteil (C) verwendeten polymeren Verbindung, der Art des Schmelz- und Knetgeräts usw. Die Behand-

lungstemperatur ist 120 bis 350°C, bevorzugt 150 bis 290°C, und die Behandlungszeit ist 20 Sekunden bis 320 Minuten, bevorzugt 30 Sekunden bis 25 Minuten. Die in der Mischung ausgeübte Scherkraft ist 10 bis 20.000/sec, bevorzugt 100 bis 10.000/sec, bezogen auf die Scherrate.

[0078] Das auf eine solche Art und Weise erhaltene Elastomermaterial hat bevorzugt eine Schmelzflussrate (MFR) von wenigstens 0,5 g/10 min, insbesondere wenigstens 1 g/10 min, gemessen unter Bedingungen, dass die Temperatur 230°C und eine Belastung 10 kg, eine bleibende Verformung höchstens 30%, insbesondere höchstens 25%, und eine Durometer-A-Härte höchstens 96, insbesondere höchstens 90 ist.

[Elastomerschicht]

[0079] Die olefinische thermoplastische Elastomerschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch Formen oder Gestalten des vorher beschriebenen Elastomermaterials hergestellt werden. Jedoch kann sie ebenfalls durch Durchführung eines Schritts des Mischens des vorher beschriebenen Bestandteils (A), des Bestandteils (B) und der anderen wie erforderlich verwendeten Bestandteile unter geeigneten Bedingungen hergestellt werden, dass eine vernetzte Struktur durch den Bestandteil (A) und den Bestandteil (B) gebildet werden kann, um das Elastomermaterial herzustellen, und einen Schritt des Formens oder Gestaltens durch ein einzelnes Verfahren.

[0080] Es gibt keine besondere Beschränkung für das Formungs- oder Gestaltungsverfahren, und verschiedene als Formungs- oder Gestaltungsverfahren für z. B. eine thermoplastische Harzschicht verwendete Verfahren können eingesetzt werden. Als derartige Verfahren können Extrusion, Kalandrieren, Lösungsmittelgießen, Spritzgießen, Vakuumformen, Pulverpastengießen und Heißpressen geeigneterweise verwendet werden. Von diesen sind Extrusion, Spritzgießen und Lösungsmittelgießen besonders bevorzugt.

[0081] In den Schmelz- und Formungs- oder Gestaltungsverfahren, wie etwa Extrusion und Spritzgießen, wird die Formungs- oder Gestaltungstemperatur in geeigneter Weise gemäß den Schmelzpunkten des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers und der polymeren Verbindung, die das Elastomermaterial aufbauen, die Art der verwendeten Formungs- oder Ausformungsmaschine, und Ähnlichem voreingestellt. Jedoch ist sie allgemein 120 bis 350°C.

[0082] Es gibt keine besondere Beschränkung für ein in dem Lösungsmittelgießen verwendetes Lösungsmittel, solange es das Elastomermaterial lösen kann. Jedoch wird z. B. ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, ein alicyclischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Halid davon bevorzugt verwendet. Als spezifische Beispiele davon können Butan, Pentan, Hexan, Heptan, 2-Butan, 2-Methyl-2-butan, Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlormethan und Dichlorethan erwähnt werden.

[0083] Beispiele der Verfahren für das Lösungsmittelgießen enthalten ein Verfahren, in welchem die entsprechenden Bestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden, die resultierende Lösung oder Dispersion wird gegossen, um das Lösungsmittel zu entfernen und dann erfolgt das Vernetzen unter Wärme, oder ein Verfahren, in welchem ein Erwärmen nach dem Gießen erfolgt, wodurch ein Entfernen des Lösungsmittels und das Vernetzen zur gleichen Zeit erfolgt, und ein Verfahren, in welchem eine Lösung mit dem eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymer, d.h. der Bestandteil (A) gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, eine Lösung oder Dispersion mit der Metallverbindung, d.h. der Bestandteil (B), gelöst oder dispergiert in einem geeigneten Lösungsmittel, und eine Lösung oder Dispersion mit den anderen wie erforderlich verwendeten Bestandteilen, wie etwa der Bestandteil (C) und der Bestandteil (D), gelöst oder dispergiert, gemischt werden, die resultierende flüssige Mischung wird gegossen, um die Lösungsmittel zu entfernen, und dann erfolgt ein Vernetzen unter Wärme, oder ein Verfahren, in welchem das Erwärmen nach dem Gießen erfolgt, wodurch das Entfernen der Lösungsmittel und das Vernetzen zur gleichen Zeit erfolgen.

[0084] Die auf diese Art und Weise erhaltene olefinische thermoplastische Elastomerschicht hat bevorzugt eine Dicke von 10 µm bis 2 cm, bevorzugter 20 µm bis 1 cm.

[Laminat]

[0085] Das erfindungsgemäße Laminat hat eine Oberflächenschicht bestehend aus der zuvor beschriebenen olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht.

[0086] Als eine untere Laminierung, auf welcher die Oberflächenschicht ausgebildet wird, kann die bestehend

aus einem Material ausgewählt aus Kautschuken, Kunststoffen, thermoplastischen Elastomeren, Glas, Metallen, Textilien und Holz verwendet werden.

[0087] Beispiele des Kautschuks enthalten Etylen · α -Olefin-Copolymer-Kautschuk und Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere davon, Etylen · α -Olefin · nicht-konjugiertes Dien-Terpolymer-Kautschuk, Styrol · Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk, Isopren-Kautschuk, Nitril-Kautschuk und hydrierte Produkte davon, Acrylkautschuk, Silicon-Kautschuk, Fluorkautschuk, Butylkautschuk und Naturkautschuk.

[0088] Beispiele der Kunststoffe enthalten Ionomere, Aminoacrylamidpolymere, Polyethylen und Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymer davon, Polyisobutylen, Etylen-Vinylchlorid-Polymere, Etylen-Vinylalkohol-Polymere, Etylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenoxid, Etylen-Acrylsäure-Copolymere, Polypropylen und Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere davon, Polyisobutylen und Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere davon, chloriertes Polypropylen, 4-Methylpenten-1-Harze, Polystyrol, ABS-Harze, ACS-Harze, AS-Harze, AES-Harze, ASA-Harze, MBS-Harze, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharze, Vinylidenchloridharze, Polyamidharze, Polycarbonat, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharze, Vinylidenchloridharze, Vinylalkoholharze, Vinylacetalharze, Methylmethacrylatharze, Fluorharze, Polyetherharze, Polyethylenterephthalat, Polyacrylate, Polyamidharze, Polyurethan, Polyimid, Polyharnstoffharze, Epoxyharze, Phenolharze, Harnstoffharze, Polybuten-1, Methylpentenharze und Polyacrylonitril.

[0089] Beispiele der thermoplastischen Elastomere enthalten thermoplastische Elastomere vom chlorierten Polyethylentyp, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, olefinische thermoplastische Elastomere vom einfachen Mischungstyp, olefinische thermoplastische Elastomere vom Implantattyp, olefinische thermoplastische Elastomere vom dynamisch vernetzten Typ, thermoplastische Elastomere vom Polyvinylchloridtyp, thermoplastische Elastomere vom Polyurethantyp, thermoplastische Elastomere vom Polyestertyp, thermoplastische Elastomere vom Polyamidtyp, fluorhaltige thermoplastische Elastomere, hydrierte Produkte von Styrol · Butadien-Kautschuk, Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Styrol · Butadien-Kautschuk, hydrierte Produkte von Butadien-Kautschuk, Maleinsäure-gepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Butadien-Kautschuk, hydrierte Produkte von Isopren-Kautschuk, Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Isopren-Kautschuk, hydrierte Produkte von Styrol · Isopren-Kautschuk, Maleinsäureanhydridgepfropfte Polymere von hydrierten Produkten von Styrol · Isopren-Kautschuk, hydrierte Produkte von Styrol · Butadien-Blockcopolymeren und hydrierte Produkte von Styrol · Isopren-Blockcopolymeren.

[0090] Beispiele des Metalls enthalten rostfreien Stahl, Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink, Blei, Zinn und in Automobilen, Schiffen und elektrischen Haushaltsanwendungen verwendete Legierungen, wie etwa Nickel-Zinklegierungen, Eisen-Zinklegierungen und Blei-Zinnlegierungen.

[0091] Als ein Verfahren für die Ausbildung der Oberflächenschicht kann das vorher beschriebene Formungs- oder Gestaltungsverfahren für den Erhalt der olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht genutzt werden.

[0092] Wenn eine Basis, welche eine untere Laminierung wird, aus einem thermoplastischen Harz oder einem thermoplastischen Elastomer besteht, kann in dem Fall, in dem Extrusion verwendet wird, eine Oberflächenschicht durch Extrudieren des Elastomermaterials auf die Oberfläche der vorher hergestellten Basis ausgebildet werden. Jedoch können die Basis, welche die untere Laminierung wird, und die Oberflächenschicht gleichzeitig in dem Inneren einer Gießform durch Verbindung von wenigstens zwei Extrudern mit der Gießform, Zufuhr des thermoplastischen Harzes und des Elastomermaterials zu einem Extruder bzw. zu dem anderen Extruder und Betrieb beider Extruder zur gleichen Zeit ausgebildet werden. Ein derartiges Verfahren wird zum Beispiel in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsschrift Nr. 2001-10418 beschrieben.

[0093] Wenn eine Basis, welche eine untere Laminierung wird, aus einem thermoplastischen Harz oder einem thermoplastischen Elastomer in dem Fall gebildet wird, wo Spritzgießen verwendet wird, kann eine Oberflächenschicht durch Anordnung der vorher hergestellten Basis in einer Form und Spritzgießen des Elastomermaterials ausgebildet werden. Jedoch kann die Basis, welche eine untere Laminierung wird, und die Oberflächenschicht kontinuierlich in einer Form durch Verwendung von 2-Spritzgussmaschinen und der Form, Zufuhr des Elastomermaterials und des thermoplastischen Harzes zu einer Einspritzgussmaschine bzw. der anderen Einspritzgussmaschine und kontinuierlichen Betrieb beider Einspritzgussmaschinen ausgebildet werden.

[0094] Wenn eine Basis, welche die untere Laminierung wird, aus Glas, Kunststoff oder Metall in dem Fall besteht, wo Lösungsmittelgießen verwendet wird, kann ein Laminat durch Gießen einer Lösung oder Disper-

sion mit dem gelösten oder dispergierten Elastomermaterial hergestellt werden, um das Lösungsmittel zu entfernen, und dann Vernetzen unter Wärme oder durch Erwärmen nach dem Gießen, wodurch das Entfernen des Lösungsmittels und das Vernetzen zur gleichen Zeit erfolgt.

[Anwendung]

[0095] Da die erfindungsgemäßen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten die gleiche Gummielastizität, Flexibilität und Formungs- oder Gestaltungs- und Verarbeitungsfähigkeit wie die herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten haben, und überdies gut in ihren mechanischen Eigenschaften, insbesondere hervorragend in ihrer Kratzfestigkeit sind, und gut in ihrer Adhäsionsfähigkeit zu anderen Materialien sind, können sie leicht integral auf die Oberfläche einer unteren Laminierung bestehend aus einem anderen Material in Lamine laminiert werden.

[0096] Demgemäß können die olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten gemäß der vorliegenden Erfindung und die Lamine mit einer Oberflächenschicht bestehend aus einer derartigen Schicht aufgrund der vorher beschriebenen Eigenschaften weithin als innere oder äußere Oberflächenmaterialien für Automobilstoßdämpfer, äußere Formteile, Fensterversiegelungsdichtungen, Türversiegelungsdichtungen, Rumpfversiegelungsdichtungen, Dachseitenschielen, Embleme, innere Paneele, Türtrimmungen, Konsolenkästen usw. verwendet werden, in welchen die herkömmlichen olefinischen thermoplastischen Elastomere verwendet werden, Wetterstreifen und Ähnliche, Lederschichten, für welche Kratzfestigkeit erforderlich ist, Versiegelungsmaterialien, innere oder äußere Oberflächenmaterialien und ähnliches für Flugzeuge und See-Schiffe, Versiegelungsmaterialien, innere oder äußere Oberflächenmaterialien, wasserfeste Schichtmaterialien und ähnliches für Hoch- und Tiefbau, Versiegelungsmaterialien und ähnliche für allgemeine Maschinen und Geräte, Verpackungen, Oberflächenmaterialien, Gehäuse und ähnliche für lichtelektrische Teile, Walzen und Reinigungsschaber für Informationsinstrumente, Filme für elektronische Teile, Schutzfilme im Herstellungsverfahren für Flachbildschirme (flat panel displays; FPD), wie etwa Halbleiter und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen, Schutzfilme für Flachbildschirme (FPD), chemisch-mechanische Polierkissen (CMP-Kissen) für Halbleiter, Versiegelungsmaterialien, Schutzfilme für Bilder, wie etwa Photographien, dekorative Filme für Baumaterialien, medizinische Instrumententeile, elektrische Leitung und allgemein verarbeitete Produkte des täglichen Bedarfs und Sportartikel.

[Beispiele]

[0097] Die vorliegende Erfindung wird hiernach spezifisch durch die folgenden Beispiele beschrieben. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

[0098] Die entsprechenden in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Bestandteile sind wie folgt.

[Olefinisches statistische Copolymer]

(1) Eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltendes Copolymer (A-1):

[0099] Ein eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltendes Copolymer mit einem Gehalt einer von Ethylen abgeleiteten strukturellen Einheit von 86,1 mol%, einem Gehalt einer von Propylen abgeleiteten strukturellen Einheit von 10,6 mol%, einen Gehalt einer von 5-Ethyliden-2-norbornen abgeleiteten strukturellen Einheit von 2,6 mol%, einen Gehalt einer von 5-Methyl-5-carboxy-bicyclo[2.2.1]-2-hepten abgeleiteten strukturellen Einheit von 0,7 mol% und einer massegemittelten Molekülmasse (M_w) von $16,5 \times 10^4$.

[Metallverbindung]

(1) Metallverbindung (B-1):

Magnesiumhydroxid (Produkt von Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.; Marke "Kisuma 5N") oberflächenbehandelt mit einem Silankopplungsmittel.

(2) Metallverbindung (B-2).

Magnesiumstearat.

(3) Metallverbindung (B-3).

Tetrabutoxyzirconium.

[Polymere Verbindung]

(1) Polyethylenharz (C-1):

Ein hochdichtes Polyethylenharz (Produkt von Japan Polychem Corp.; Marke "Novatec HDPE HJ490") mit einer MFR (Temperatur: 190°C, Belastung 2,16 kg) von 20 g/10 min.

(2) Polypropylenharz (C-2).

Ein Polypropylenharz (Produkt von Chisso Corporation; Marke "XF9520") mit einer MFR (Temperatur: 230°C, Belastung: 2,16 kg) von 20 g/10 min.

[Andere Additive]

Antioxidationsmittel (D-1):

2-[1-(2-Hydroxy-3,5-di-t-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-t-pentylphenylacrylat (Produkt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Marke "Sumilizer GS").

Farbmittel (E-1):

Russkonzentrat (Polypropylenharzgrundlage, Rußgehalt: 30 Gew.-%, Produkt von Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., Marke "PPM-77255").

<Beispiel 1>

[0100] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifischen funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 1,0 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-1), 4,5 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-2), 0,3 Gewichtsteilen des Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteilen des Farbmittels (E-1) die Schicht und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde dann durch einen Feeder Ruder (ein Extruder hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) voreingestellt auf 180°C und 40 U/min pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

[0101] Die auf diese Weise erhaltenen Pellets des Elastomermaterials wurden mittels einer elektrisch beheizten Druckpressformmaschine (hergestellt durch Kansai Roll Co., Ltd.) unter Bedingungen verpresst, dass eine Ausformungstemperatur 180°C, die Zeit zum Unterdrucksetzen und Erwärmen 10 Minuten und die Zeit zum Unterdrucksetzen und Kühlen 5 Minuten war, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 2 mm, einer Länge von 120 mm und einer Breite von 120 mm erhalten wurde.

[Bewertung des Elastomermaterials]

[0102] Hinsichtlich des resultierenden Elastomermaterials wurde seine Schmelzflussrate (MFR) als ein Index des Fließverhaltens unter Bedingungen einer Temperatur von 230°C und einer Belastung von 10 kg gemessen. Das Ergebnis davon wird in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

[0103] Die auf diese Weise erhaltene olefinische thermoplastische Elastomerschicht wurde verwendet, um die Durometer-A-Härte als ein Index der Flexibilität, die bleibende Verformung als ein Index der Gummielastizität, der Zugbruchfestigkeit und der Zugdehnung beim Bruch als Indices der mechanischen Festigkeit und der spezifischen Dichte gemäß den folgenden entsprechenden Verfahren zu messen, und außerdem wurde der folgende Kratzfestigkeitstest 1 und Kratzfestigkeitstest 2 durchgeführt. Die Ergebnisse davon werden in der Tabelle 1 gezeigt.

(1) Durometer-A-Härte: gemessen in Übereinstimmung mit JIS K 6253 als ein Index der Flexibilität.

(2) Bleibende Verformung: gemessen in Übereinstimmung mit JIS K 6262 als ein Index der Gummielastizität.

(3) Zugbruchfestigkeit und Zugdehnung beim Bruch: gemessen in Übereinstimmung mit JIS K 6251.

(4) Relative Dichte: gemessen in Übereinstimmung mit JIS K 7112.

(5) Kratzfestigkeitstest 1:

Ein Taber-Kratztester, hergestellt durch Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., wurde beim Abtasten der Oberfläche der Schicht mit einer mit 10 g belasteten Metallkralle (Material: Wolframcarbid) verwendet. Dieses Verfahren wurde mit einer jeweils um 10 g ansteigenden Last solange wiederholt, bis die Oberfläche der geformten Schicht zerkratzt war, wodurch ein Wert der Belastung zu dem Zeitpunkt aufgezeichnet wurde, an dem die gebildete Schicht zerkratzt wurde. In diesem Test ist, je größer der Wert der aufgezeichneten Last ist, desto besser die Kratzfestigkeit.

(6) Kratzfestigkeitstest 2:

Die Oberfläche der Schicht wurde mit einem Daumennagel gerieben, um visuell den Grad des Zerkratzens auf der Oberfläche gemäß dem folgenden Standard zu bewerten:

1: Die Oberfläche wurde überhaupt nicht zerkratzt;

2: die Oberfläche wurde leicht zerkratzt, aber unmittelbar wieder hergestellt und wurde kratzfrei;

3: die Oberfläche wurde leicht zerkratzt; und

4: die Oberfläche wurde stark zerkratzt.

<Beispiel 2>

[0104] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifischen funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 1,5 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-1), 6,0 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-2), 20 Gewichtsteilen des Polyethylenharzes (C-1), 7 Gewichtsteilen des Polypropylenharzes (C-2), 0,3 Gewichtsteilen Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteilen des Farbmittels (E-1) beschickt und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde dann durch einen Feeder Ruder (ein Extruder hergestellt durch MORIYAMA COMPANY LTD.) voreingestellt auf 180°C und 40 U/min, pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

[0105] Die Pellets des auf diese Weise erhaltenen Elastomermaterials wurden mittels einer elektrisch beheizten Druckpressformmaschine (hergestellt durch Kansai Roll Co., Ltd.) unter Bedingungen verpresst, dass eine Formungstemperatur 180°C, die Zeit für das Unterdrucksetzen und Erwärmen 10 Minuten und die Zeit für das Unterdrucksetzen und Kühlen 5 Minuten war, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 2 mm, einer Länge von 120 mm und einer Breite von 120 mm erhalten wurde. Diese olefinische thermoplastische Elastomerschicht wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

<Beispiel 3>

[0106] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (ein Extruder hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifischen funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 1,5 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-1), 6,0 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-2), 20 Gewichtsteilen des Polyethylenharzes (C-1), 7 Gewichtsteilen des Polypropylenharzes (C-2), 0,3 Gewichtsteilen des Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteilen des Farbmittels (E-1) beschickt, und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde dann durch einen Feeder Ruder (hergestellt durch MORIYAMA COMPANY LTD.), voreingestellt auf 180°C und 40 U/min, pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

[0107] Die auf diese Weise erhaltenen Pellets des Elastomermaterials wurden mittels einer Spritzgussmaschine (hergestellt durch The Japan Steel Works, Ltd., Modell (N-100")) gespritzt, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 2 mm, einer Länge von 120 mm und einer Breite von 120 mm erhalten wurde. Diese olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

<Vergleichsbeispiel 1>

[0108] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifischen funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 0,3 Gewichtsteilen des Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteile des Farbmittels (E-1) beschickt und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete

Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde dann durch einen Feeder Rudder (hergestellt durch MORIYAMA COMPANY LTD.) voreingestellt auf 180°C und 40 U/min, pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

[0109] Die auf diese Weise erhaltenen Pellets des Elastomermaterials wurden mittels einer elektrisch beheizten Druckpressformmaschine (hergestellt durch Kansai Roll Co., Ltd.) unter Bedingungen, dass eine Formungstemperatur 180°C, Zeit für das Erwärmen Unterdrucksetzen 10 Minuten und die Zeit für das Unterdrucksetzen und Kühlen 5 Minuten war verpresst, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 2 mm, einer Länge von 120 mm und einer Breite von 120 mm erhalten wurde. Diese olefinische thermoplastische Elastomerschicht wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1
Anteil der Bestandteile (Gewichtsteile)	Eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltendes Copolymer	100	100	100	100
	Metallverbindung (B-1)	1,0	1,5	1,5	-
	Metallverbindung (B-2)	4,5	6	6	-
	Metallverbindung (B-3)	-	-	-	-
	Polyethylenharz (C-1)	-	20	20	-
	Polyethylenharz (C-2)	-	7	7	-
	Antioxidanzsmittel (D-1)	0,3	0,3	0,3	0,3
	Farbmittel (E-1)	1,7	1,7	1,7	1,7
	Formungs- und Gestaltungsverfahren	Heißpressen	Heißpressen	Spritzguss	Heißpressen
Schicht	Dicke (mm)	2	2	2	2
Bewertungsergebnisse	MFR (230°C), 10 Kg) [g/10 min]	7	13	13	1
	Durometer-A-Härte	65	78	78	64
	Bleibende Verformung [%]	7	6	7	8
	Zugbruchfestigkeit [MPa]	15,0	15,6	10	8
	Zugdehnung bei Bruch [%]	730	840	580	1000
	Relative Dichte	0,9	0,9	0,9	0,89
	Kratzfestigkeitstest 1 [g]	480	130	100	10
	Kratzfestigkeitstest 2	1	1	1	4

[0110] Wie aus den in der in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen ersichtlich, ist verständlich, dass die olefinischen thermoplastischen Elastomerschichten erwiesen in den Beispielen 1 bis 3 hervorragend in der Kratzfes-

tigkeit, der mechanischen Festigkeit und der Gummielastizität sind.

[0111] Andererseits ist die Elastomerschicht gemäß Vergleichsbeispiel 1, dass das Copolymer verwendet, welches nicht durch ein Metallion vernetzt wurde, gering in der mechanischen Festigkeit, der Gummielastizität und der Kratzfestigkeit.

<Beispiel 4>

[0112] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifische funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 1,5 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-1), 6,0 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-2), 20 Gewichtsteilen des Polyethylenharzes (C-1), 7 Gewichtsteilen des Polypropylenharzes (C-2), 0,3 Gewichtsteilen des Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteilen des Farbmittels (E-1) beschickt, und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde durch einen Feeder Rudder (hergestellt durch MORIYAMA COMPANY LTD.), voreingestellt auf 180°C und 40 U/min, pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

[0113] Die auf diese Weise erhaltenen Pellets des Elastomermaterials wurden mittels eines Extruders (hergestellt durch Hattori Haguruma Seishakusho Co., Ltd.; Modell "MG427"; Schnecke: Einzelachsenschnecke; Verhältnis L/D der Länge L eines Scheckengangeils zu dem Durchmesser D der Schnecke: 26; Dicke der T-Formlippe: 0,5 mm) ausgestattet mit einer 500 mm T-Form unter Bedingungen, dass eine Temperatur in einem Zylinder 210°C und eine Schneckenrotationsgeschwindigkeit 30 U/min war, extrudiert, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 0,05 mm und einer Breite von 500 mm erhalten wurde.

[0114] Die Schmelzflussrate des resultierenden Elastomermaterials wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 gemessen und als 13 g/10 min bestimmt.

[0115] Hinsichtlich der auf diese Weise erhaltenen olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht, wurde die Messung der relativen Dichte, und der Kratzfestigkeitstest 1 und der Kratzfestigkeitstest 2 in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Im Ergebnis waren die Ergebnisse der Messung der relativen Dichte und die Bewertung des Kratzfestigkeitstests 1 und des Kratzfestigkeitstests 2 0,9, 120 g bzw. 1. Die Zugbruchfestigkeit und die Zugdehnung bei Bruch dieser olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht wurden gemäß JIS K7127 gemessen. Im Ergebnis waren die Ergebnisse der Messung der Zugbruchfestigkeit und der Zugdehnung bei Bruch 29, 1 MPa bzw. 510%.

<Beispiel 5>

[0116] Ein mit Stickstoff begaster 200 ml-Kolben wurde mit 3 g des eine spezifisch funktionellen Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1) und 120 ml trockenem Toluol beschickt, um das Copolymer bei 80°C zu lösen. Nachdem diese Lösung auf Raumtemperatur gekühlt war, wurden 11 ml einer 0,5 mol/l-Toluollösung der Metallverbindung (B-3) zu der Lösung gegeben und die resultierende Mischung für 30 Minuten gerührt.

[0117] Nachdem die resultierende Lösungsmischung auf einer Glasplatte bei Raumtemperatur gegossen und für 12 Stunden luftgetrocknet wurde, wurde das Copolymer durch Erwärmung für 4 Stunden bei 80°C im Vakuum vernetzt. Ein auf der Glasplatte gebildeter Film wurde dann abgelöst, wodurch eine olefinische thermoplastische Elastomerschicht mit einer Dicke von 210 µm erhalten wurde.

[0118] Hinsichtlich der auf diese Weise erhaltenen olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht wurden der Kratzfestigkeitstest 1 und der Kratzfestigkeitstest 2 in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Im Ergebnis waren die Ergebnisse der Bewertung des Kratzfestigkeitstests 1 und des Kratzfestigkeitstests 2 130 g bzw. 1.

[0119] Die gesamte Trübung der resultierenden olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht wurde gemäß JIS K6782 gemessen und als 2% gefunden.

<Beispiel 6>

[0120] Ein auf 230°C erwärmter 10-l Doppelarmdruckknetter (hergestellt von MORIYAMA COMPANY LTD.) wurde mit 100 Gewichtsteilen des eine spezifischen funktionelle Gruppe enthaltenden Copolymers (A-1), 1,5

der Metallverbindung (B-1), 6,0 Gewichtsteilen der Metallverbindung (B-2), 20 Gewichtsteilen des Polyethylenharzes (C-1), 7 Gewichtsteilen des Polypropylenharzes (C-2), 0,3 Gewichtsteilen des Antioxidationsmittels (D-1) und 1,7 Gewichtsteilen des Farbmittels (E-1) beschickt, und der Inhalt wurde für 20 Minuten bei 40 U/min (Scherrate: 200 sec⁻¹) geknetet. Das resultierende massiv geknetete Produkt in einem geschmolzenen Zustand wurde dann durch einen Feeder Rudder (hergestellt durch MORIYAMA COMPANY LTD.), voreingestellt auf 180°C und 40 U/min, pelletiert, um ein pelletiertes Elastomermaterial zu erhalten.

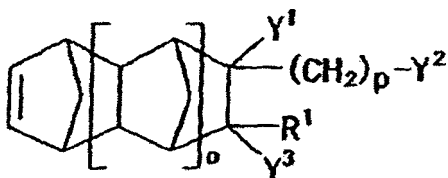
[0121] Eine Spritzgussmaschine (hergestellt durch Japan Steel Works, Ltd., Modell "JSW220E-P2M") wurde verwendet, um das Polypropylenharz (C-2) unter Bedingungen einer Formungstemperatur von 200°C und einer Formtemperatur von 50°C in Übereinstimmung mit einem DSI (Die Slide Injection)-Verfahren (siehe Plastic Age, Augustausgabe Seite 74 (2002)) zu spritzen, wodurch eine hohle zylindrische Basis mit einer Dicke von 20 mm und einem Durchmesser von 53 mm hergestellt wurde. Das vorher erhaltene Elastomermaterial wurde geformt, um integral eine Oberflächenschicht bestehend aus einer olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 40 mm auf der Oberfläche an einem Ende der Basis auszubilden, wodurch ein Laminat erhalten wurde.

[0122] Hinsichtlich der Oberflächenschicht des auf diese Weise erhaltenen Laminats wurde der Kratzfestigkeitstest 1 und der Kratzfestigkeitstest 2 in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Im Ergebnis waren die Ergebnisse der Bewertung des Kratzfestigkeitstests 1 und des Kratzfestigkeitstests 2 100 g bzw. 1.

[0123] Wenn versucht wird die Oberflächenschicht in dem Laminat von der Basis zu trennen, wurde die Oberflächenschicht nicht an ihrer Grenzfläche mit der Basis getrennt, sondern zerbrach. Es wurde auf diese Weise bestätigt, dass dieses Laminat gut in der Adhäsionsfähigkeit zwischen der Oberflächenschicht und der Basis war.

Patentansprüche

1. Olefinische thermoplastische Elastomerschicht bestehend aus einem Elastomermaterial mit einem olefinischen statistischen Copolymer, das durch Copolymerisation von Ethylen, eines α -Olefins mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und eines ungesättigten Monomers mit einer funktionellen Gruppe erhalten wird, und wahlweise einem nicht-konjugierten Dien und einem Metallion für das Vernetzen des olefinischen statistischen Copolymers, wobei das ungesättigte Monomer mit einer funktionellen Gruppe eine funktionelle zyklische Verbindung ist, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird:



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, Y¹, Y² und Y³ bezeichnen, unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder -COOH, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines von Y¹, Y² und Y³ -COOH ist, und wenn wenigstens zwei von Y¹, Y² und Y³ -COOH sind, können sie miteinander verbunden sein, um ein Säureanhydrid (-CO-(O)-CO-) zu bilden, o ist eine ganze Zahl von 0 bis 2 und p ist eine ganze Zahl von 0 bis 5.

2. Olefinische thermoplastische Elastomerschicht nach Anspruch 1, wobei das Elastomermaterial weiterhin eine polymere Verbindung umfasst, die aus einem thermoplastischen Harz, einem thermoplastischen Elastomer und Kautschuk und/oder einen Weichmacher ausgewählt ist.

3. Olefinische thermoplastische Elastomerschicht nach Anspruch 1 oder 2, welche eine Dicke von 10 μ m bis 2 cm hat.

4. Verfahren für die Herstellung einer olefinischen thermoplastischen Elastomerschicht, welches die Gestaltung oder Formung des Elastomermaterials nach Anspruch 1 oder 2 durch Extrusion, Kalandrieren, Lösungsmittelgießen, Spritzgießen, Vakuumformen, Pulverpastengießen oder Heißpressen umfasst.

5. Laminat mit einer Oberflächenschicht bestehend aus der olefinischen thermoplastischen Elastomer-

schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

6. Laminat nach Anspruch 5, wobei eine untere Lamination aus einem Material besteht, das aus der Gruppe bestehend aus Kautschuken, Kunststoffen, thermoplastischen Elastomeren, Glas, Metallen, Textilien und Holz ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen