



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 08 903 T2 2006.04.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 353 995 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 08 903.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/46452

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 989 914.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/059194

(86) PCT-Anmeldetag: 06.12.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 01.08.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.10.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.02.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.04.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08L 21/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

771044 26.01.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

ELLUL, D., Maria, Silver Lake Village, US;  
SAHNOUNE, Abdelhadi, Akron, US

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE ELASTOMERE MIT VERBESSERTER BLEIBENDER VERFORMUNG UND  
DARAUS HERGESTELLTE SCHÄUME

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Technisches Gebiet**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Elastomere und Verfahren zur Herstellung derselben sowie auf Schäume, die aus diesen thermoplastischen Elastomeren hergestellt werden. Insbesondere schließen die thermoplastischen Elastomere einen Kautschuk, der wenigstens teilweise gehärtet ist, ein langketiges, verzweigtes thermoplastisches Harz und gegebenenfalls ein lineares thermoplastisches Harz ein.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0002]** Thermoplastische Elastomere sind bekannt. Sie weisen viele der Eigenschaften von wärmehärtbaren Elastomeren auf, jedoch sind sie als Thermoplaste verarbeitbar. Ein Typ von thermoplastischem Elastomer ist ein thermoplastisches Vulkanisat, das durch fein zerteilte Kautschukteilchen, die in einem Kunststoff dispergiert sind, gekennzeichnet ist. Diese Kautschukteilchen sind vernetzt, um die Elastizität zu fördern. Thermoplastische Vulkanisate werden herkömmlicherweise durch dynamische Vulkanisation hergestellt, die ein Verfahren ist, durch das ein Kautschuk in einer Mischung mit wenigstens einem nicht vulkanisierenden Polymer gehärtet oder vulkanisiert wird, während die Polymere einem Mischen oder Mastizieren bei einer etwas erhöhten Temperatur unterzogen werden, vorzugsweise oberhalb der Schmelztemperatur des nicht vulkanisierenden Polymers.

**[0003]** Thermoplastische Vulkanisate sind zur Herstellung geformter Gegenstände wie Schutzmanschetten, Dichtungen und dergleichen brauchbar, die auf dem Kraftfahrzeugsektor, industriellem Gebiet und Verbraucher-Gebieten verwendet werden sollen. Für ihre Anwendungen ist es notwendig, dass die Gegenstände eine niedrige bleibende Verformung sowohl unter Dehnung als auch Spannung aufweisen. Dies gilt insbesondere für kalte Umweltbedingungen. Daher besteht eine fortwährende Notwendigkeit, den Druckverformungsrest und den Zugverformungsrest thermoplastischer Vulkanisate herabzusetzen, ohne die mechanischen Eigenschaften des thermoplastischen Vulkanisats zu beeinträchtigen.

**[0004]** Thermoplastische Vulkanisate können auch geschäumt werden, um zellförmige Gegenstände wie witterungsbeständige Dichtungen zu bilden. Typischerweise wird ein Verschäumungsmittel zu dem thermoplastischen Vulkanisat gegeben, und die Zusammensetzung wird bei oder oberhalb der Schmelztemperatur der thermoplastischen Phase extrudiert. Diese zellförmigen Gegenstände sind jedoch nicht immer wettbewerbsfähig, weil sie an einem relativen hohen Druckverformungsrest und einem hohen Durchbiegen unter Druckbelastung leiden. Als Ergebnis ist ihre Anwendung, wie in witterungsbeständige Dichtungen eingeschränkt.

**Kurzbeschreibung der Erfindung**

**[0005]** Allgemein stellt die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Vulkanisat bereit, das durch ein Verfahren hergestellt wird, welches die folgenden Schritte umfasst:  
das dynamische Vulkanisieren eines vulkanisierbaren Kautschuks innerhalb einer Mischung, die den Kautschuk und ein langketiges, verzweigtes thermoplastisches Harz einschließt, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz (i) ein C<sub>3-6</sub>-α-Olefin-Polymer, (ii) ein Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens oder (iii) eine Mischung derselben ist, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein Massenmittel der Molmasse von 100 000 bis 600 000, ein Zahlenmittel der Molmasse von 40 000 bis 200 000, ein z-Mittel der Molmasse von 400 000 bis 2 000 000, ein <g'><sub>vis</sub> von 0,2 bis 0,95 und einen Schmelzindex von 0,3 bis 30 dg/min aufweist.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung schließt weiterhin ein thermoplastisches Vulkanisat ein, umfassend einen vulkanisierten Kautschuk, der im Wesentlichen in Abwesenheit eines Peroxid-Härtungsmittels vulkanisiert wurde, und ein langketiges, verzweigtes thermoplastisches Harz.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung schließt weiterhin ein thermoplastisches Vulkanisat ein, das einen vulkanisierten Kautschuk und 27 – 40 Gew.-% eines langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzes umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht des vulkanisierten Kautschuks und des langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzes.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung schließt auch ein Schaumprofil ein, das durch ein Verfahren hergestellt wird, welches die folgenden Schritte umfasst: das Verschäumen eines thermoplastischen Vulkanisats, wobei das thermoplastische Vulkanisat durch ein Verfahren hergestellt wird, das den Schritt der dynamischen Vulkanisa-

tion eines Kautschuks innerhalb einer Mischung umfasst, die 15 – 90 Gew.-% des Kautschuks und 10 – 85 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente einschließt, wobei die thermoplastische Komponente 5 – 75 Gew.-% eines langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzes und 95 – 25 Gew.-% eines linearen thermoplastischen Harzes einschließt, das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz (i) ein C<sub>3-6</sub>-α-Olefin-Polymer, (ii) ein Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens oder (iii) eine Mischung derselben ist, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein Massenmittel der Molmasse von 100 000 bis 600 000, ein Zahlenmittel der Molmasse von 40 000 bis 200 000 und ein z-Mittel der Molmasse von 400 000 bis 2 000 000, ein <g><sub>vis</sub> von 0,2 bis 0,95 und einen Schmelzindex von 0,3 bis 30 dg/min aufweist.

**[0009]** Bevorzugte Ausführungsformen sind aus den beigefügten Ansprüchen ersichtlich.

**[0010]** Die Verwendung von langkettigen verzweigten thermoplastischen Harzen in thermoplastischen Vulkanisaten hat überraschenderweise den Zugverformungsrest und den Druckverformungsrest der thermoplastischen Harze verbessert. Zusätzlich dazu stellt die Verwendung langkettiger, verzweigter thermoplastischer Harze weiche thermoplastische Vulkanisate bereit, die verbesserte Schäumungseigenschaften haben.

#### Bevorzugte Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung

**[0011]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung schließen wenigstens einen gehärteten Kautschuk, wenigstens ein langkettiges, verzweigtes thermoplastisches Harz und gegebenenfalls ein oder mehrere lineare thermoplastische Harze ein. Diese thermoplastischen Vulkanisate können geschäumt werden, um unter Verwendung eines Schäumungsmittels zellförmige Gegenstände zu bilden.

**[0012]** Jeder Kautschuk oder jede Mischung derselben, die (der) vernetzt oder gehärtet werden kann, kann als Kautschuk-Komponente verwendet werden. Eine Bezugnahme auf einen Kautschuk kann Mischungen von mehr als einem Kautschuk einschließen. Brauchbare Kautschuke enthalten typischerweise einen gewissen Grad an Nichtsättigung in ihrer polymeren Hauptkette. Einige nicht einschränkenden Beispiele dieser Kautschuke schließen Folgendes ein: elastomere Copolymere, Butylkautschuk, natürlichen Kautschuk, Styrol-Butadien-Copolymer-Kautschuk, Butadien-Kautschuk, Acrylnitril-Kautschuk, halogenierten Kautschuk wie bromierten und chlorierten Isobutylen-Isopren-Copolymer-Kautschuk, Butadien-Styrol-Vinylpyridin-Kautschuk, Urethan-Kautschuk, Polyisopren-Kautschuk, Epichlorhydrin-Terpolymer-Kautschuk und Polychloropren. Die bevorzugten Kautschuke sind elastomere Copolymere und Butylkautschuk.

**[0013]** Der Ausdruck elastomeres Copolymer bezieht sich auf kautschukartige Copolymere, die aus Ethylen, wenigstens einem α-Olefin-Monomer und gegebenenfalls wenigstens einem Dien-Monomer polymerisiert werden. Die α-Olefine können Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen oder Kombinationen derselben einschließen, ohne aber darauf beschränkt zu sein. Die bevorzugten α-Olefine sind Propylen, 1-Hexen, 1-Octen oder Kombinationen derselben. Die Dien-Monomere können 5-Ethyliden-2-norbornen, 1,4-Hexadien, 5-Methylen-2-norbornen, 1,6-Octadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 1,3-Cyclopentadien, 1,4-Cyclohexadien, Dicyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen und dergleichen oder eine Kombination derselben einschließen, ohne aber darauf beschränkt zu sein. Die bevorzugten Dien-Monomere sind 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen. In dem Fall, dass das Copolymer aus Ethylen, α-Olefin und Dien-Monomeren hergestellt wird, kann das Copolymer als ein Terpolymer bezeichnet werden, oder in dem Fall, dass mehrere α-Olefine oder Diene verwendet werden, kann es sogar als ein Tetrapolymer bezeichnet werden.

**[0014]** Elastome Copolymere sind unter den Handelsnamen Vistalon™ (Exxon Mobil Chemical Co., Houston, Texas), Keltan™ (DSM Copolymers, Baton Rouge, Louisiana), Nordel™ IP (DuPont Dow Elastomers, Wilmington, Delaware), ElastoFlo™ (Union Carbide, Danbury, Connecticut) und BUNA™ (Bayer, Deutschland) und im Handel erhältlich.

**[0015]** In einer Ausführungsform ist das elastomere Copolymer ein Terpolymer aus Ethylen, wenigstens einem α-Olefin-Monomer und 5-Vinyl-2-norbornen. Dieses Terpolymer ist vorteilhaft, wenn ein Peroxid-Härtungsmittel verwendet wird, wie in U5-A-5,656,693 beschrieben wird. Dieses Terpolymer ist auch vorteilhaft, wenn ein Silicium-enthaltendes Härtungsmittel in Gegenwart eines Platin-enthaltenden Katalysators verwendet wird, wie in WO-A-98/38226 beschrieben wird. 40 – 90 Mol-% der polymeren Einheiten des Terpolymers schließen vorzugsweise vom Ethylen abgeleitete Einheiten ein und 0,2 – 5 Mol-% seiner polymeren Einheiten leiten sich von Vinylnorbornen ab, bezogen auf die gesamte Anzahl der Stoffmengen des Terpolymers, wobei der Rest Einheiten umfasst, die sich von α-Olefin-Monomer ableiten.

**[0016]** Der Ausdruck Butylkautschuk bezieht sich auf kautschukartige amorphe Copolymeren von Isobutylen und Isopren oder auf ein amorphes Terpolymer von Isobutylen, Isopren und einem divinylaromatischen Monomer. Diese Copolymeren und Terpolymere sollten vorzugsweise 0,5 – 10 Gew.-% oder mehr bevorzugt 1 – 4 Gew.-% Isopren enthalten. Der Ausdruck Butylkautschuk schließt auch Copolymeren und Terpolymere ein, die mit 0,1 – 10 Gew.-% oder vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% Chlor oder Brom halogeniert sind. Dieses chlorierte Copolymer wird üblicherweise chlorierter Butylkautschuk bezeichnet. Obwohl Butylkautschuk für die praktische Durchführung der Erfindung befriedigend ist, wird ein halogenfreier Butylkautschuk, der 0,6 – 3,0 % Nichtsättigung enthält, bevorzugt, wobei ein Butylkautschuk, der eine Polydispersität von 2,5 oder weniger hat, besonders bevorzugt wird. Butylkautschuke werden durch Polymerisation bei niedriger Temperatur in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysator kommerziell hergestellt, wie in US-A-2,356,128 und 2,944,576 offenbart wird. Butylkautschuk ist im Handel aus einer Anzahl von Quellen erhältlich, wie im Rubber World Blue Book offenbart wird. Z.B. ist Butylkautschuk unter dem Handelsnamen Polysar Butyl™ (Bayer, Deutschland) oder unter dem Handelsnamen Exxon Butyl™ (Exxon Chemical Co.) erhältlich.

**[0017]** Langkettige, verzweigte thermoplastische Harze, die hierin als LCB-Kunststoffe bezeichnet werden können, können im Allgemeinen als hochmolekulare, stark verzweigte Polymere beschrieben werden. Die Bezugnahme auf einen LCB-Kunststoff schließt einen LCB-Kunststoff oder eine Mischung von zwei oder mehreren LCB-Kunststoffen ein.

**[0018]** Die LCB-Kunststoffe sind (i) α-Olefin-Polymeren oder (ii) Copolymeren von α-Olefinen und α,ω-Dienen. Die α-Olefin-Polymeren können Kombinationen von α-Olefin-Einheiten einschließen, wie Einheiten, die sich von Propylen und Ethylen ableiten. Gleichermaßen können Kombinationen von α,ω-Dienen verwendet werden. Die Copolymeren von α-Olefinen und α,ω-Dien-Copolymeren können als Dienmodifizierte Polyolefin-Polymeren bezeichnet werden.

**[0019]** Die Dien-modifizierten Polyolefin-Polymeren enthalten eine eingeschränkte Menge an α,ω-Dien-Einheiten, so dass diese Einheiten in dem gesamten Gerüst des Polymers verteilt sind. Demgemäß enthalten die Dien-modifizierten Polymere 0,005 – 2,00 Mol-% polymere Einheiten, die sich von Dienen ableiten, vorzugsweise 0,01 bis etwa 1,0 Mol-% polymere Einheiten, die sich von Dienen ableiten, und mehr bevorzugt 0,02 bis 0,1 Mol-% polymere Einheiten, die sich von Dienen ableiten. Der Rest des Polymers leitet sich typischerweise von α-Olefinen ab.

**[0020]** Die LCB-Kunststoffe haben ein Massenmittel der Molmasse ( $M_w$ ) von 100 000 bis 600 000, ein Zahlennittel der Molmasse ( $M_n$ ) von 40 000 bis 200 000 und ein z-mittel der Molmasse ( $M_z$ ) von 400 000 bis 2 000 000. Mehr bevorzugt haben LCB-Kunststoffe ein  $M_w$  von 200 000 bis 500 000, ein  $M_n$  von 50 000 bis 150 000 und ein  $M_z$  von 500 000 bis 1 500 000. Noch mehr bevorzugt haben LCB-Kunststoffe ein  $M_w$  von 220 000 bis 450 000, ein  $M_n$  von 60 000 bis 120 000 und ein  $M_z$  von 600 000 bis 1 300 000. Die innerhalb dieser Beschreibung bereitgestellten Molmassen beziehen sich auf  $M_w$ ,  $M_n$  und  $M_z$ , die durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit sowohl Polystyrol- als auch niedermolekularen Polyethylen-Standards bestimmt wurden.

**[0021]** Die LCB-Kunststoffe sind stark verzweigte polymere Moleküle. Vorzugsweise sind diese polymeren Moleküle dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Viskositätsmittel-Verzweigungsindex –  $\langle g' \rangle_{vis}$  – von 0,2 – 0,95, mehr bevorzugt von etwa 0,3 bis etwa 0,9 und noch mehr bevorzugt von 0,5 – 0,85 haben. Der Viskositätsmittel-Verzweigungsindex –  $\langle g' \rangle_{vis}$  –, der unter Verwendung von GPC-3D-Analyse (GPC-3D (Dreifachdetektor): Differential-Brechungsindex, Lichtstreuung, Viskosimetrie) bestimmt wird, ist eine Messung des durchschnittlichen Verzweigungsindex ( $\langle g' \rangle$ ) einer Molmassenverteilung von Polymeren.

**[0022]** Dem Fachmann ist es klar, dass der Verzweigungsindex –  $g'$  – bei einer gegebenen Molmasse gemäß der Formel  $g' = [\eta]_{verzweigt}/[\eta]_{linear}$  bestimmt wird, wobei  $[\eta]_{verzweigt}$  die Viskosität des verzweigten Polymers bei dem gegebenen Molmassenanteil –  $i$  – ist und  $[\eta]_{linear}$  die Viskosität des bekannten linearen Referenzpolymers bei dem gegebenen Molmassenanteil  $i$  ist. Und der durchschnittliche Verzweigungsindex –  $\langle g' \rangle$  – des gesamten Polymers kann gemäß der Formel  $\langle g' \rangle = [\eta]_{verzweigt}/[\eta]_{linear}$  bestimmt werden, wobei  $[\eta]_{verzweigt}$  die Viskosität des verzweigten Polymers ist und  $[\eta]_{linear}$  die Viskosität eines bekannten linearen Referenzpolymers ist, wobei das verzweigte Polymer und das lineare Polymer die gleiche Molmasse haben.

**[0023]** Der Viskositätsmittel-Verzweigungsindex ( $\langle g' \rangle_{vis}$ ) des gesamten Polymers kann aus der folgenden Gleichung erhalten werden:

$$\langle g' \rangle_{vis} = \frac{\sum C_i \cdot [\eta]_i}{\sum C_i \cdot [KM_i^\alpha]},$$

in der  $M_i$  die Molmasse des Polymers ist,  $[\eta]$  die Grenzviskosität des verzweigten Polymers bei der Molmasse  $M_i$  ist,  $C_i$  die Konzentration des Polymers bei der Molmasse  $M_i$  ist und K und  $\alpha$  gemessene Konstanten aus einem linearen Polymer sind, wie von Paul J. Flory auf Seite 310 von Principles of Polymer Chemistry (1953) beschrieben wird, und die Gesamtsumme über alle Anteile in der Verteilung erfolgt. Die  $\langle g' \rangle_{vis}$ -Werte werden erhalten, während das Polymer in einer verdünnten Lösung mit 1,2,4-Trichlorbenzol vorliegt, und das GPC-3D wird sowohl mit Polystyrol- als auch niedermolekularen Polyethylen-Standards kalibriert, der Lichtstreuungsdetektor wird mit einer Reihe von Polymeren mit bekannter Molmasse kalibriert und das Differentialviskosimeter wird mit einer Reihe von Polymeren mit bekannten Grenzviskositäten kalibriert.

**[0024]** Die LCB-Kunststoffe können von amorphen Polymeren bis zu hochkristallinen Polymeren reichen, einschließlich halbkristalliner Polymere. Die Schmelztemperatur der LCB-Kunststoffe sollte im Allgemeinen niedriger sein als die Zersetzungstemperatur des Kautschuks. Vorzugsweise beträgt die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) 140 – 170 °C, mehr bevorzugt 145 – 168 °C und noch mehr bevorzugt 150 – 165 °C. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) beträgt vorzugsweise -10 °C bis 10 °C, mehr bevorzugt -5 °C bis 5 °C, und noch mehr bevorzugt -2 °C bis 2 °C. Die Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) sollte vorzugsweise 90 bis 140 °C, mehr bevorzugt 100 – 135 °C und noch mehr bevorzugt 105 – 130 °C betragen.

**[0025]** Die LCB-Kunststoffe haben im Allgemeinen einen Schmelzindex, der niedriger als 100 dg/min ist. Vorzugsweise sollte der Schmelzindex 0,3 – 30 dg/min, mehr bevorzugt 0,4 – 20 dg/min und noch mehr bevorzugt 0,7 – 5 dg/min betragen, wie er gemäß ASTM D-1238, Condition L (2,16 kg, 230 °C) bestimmt wird.

**[0026]** Die LCB-Kunststoffe können durch eine Anzahl von Techniken synthetisiert werden, einschließlich der Verwendung der Metallocen-Katalyse oder der Katalyse vom Ziegler-Typ, um Dien-modifizierte Polyolefin-Polymeren zu bilden, oder durch Behandlung konventioneller Polymere mit Strahlung oder eine andere zweckmäßige Behandlung, z.B. Peroxid-Behandlung.

**[0027]** Z.B. können LCB-Kunststoffe durch Polymerisation einer oder mehrerer  $\alpha$ -Olefin-Monomere, die wenigstens 3 Kohlenstoffatome aufweisen, mit wenigstens einem  $\alpha,\omega$ -Dien unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators hergestellt werden. Dieses Synthese-Verfahren wird in US-A-5,670,595 offenbart.

**[0028]** Brauchbare  $\alpha$ -Olefine schließen solche ein, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome, mehr bevorzugt 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome und am meisten bevorzugt 3 Kohlenstoffatome haben. Beispielhafte  $\alpha$ -Olefine schließen Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen und Mischungen derselben ein.

**[0029]** Die  $\alpha,\omega$ -Diene können linear, cyclisch oder mehrfach-cyclisch sein, und sie schließen konjugierte lineare Diene und verschmolzene und nicht verschmolzene cyclische Diene ein. Die Diene sind vorzugsweise  $\alpha,\omega$ -Diene wie – ohne aber darauf beschränkt zu sein – 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 1,13-Tetradecadien, 1,8-Nonadien, 1,10-Undecadien, 1,11-Dodecadien, 1,15-Hexadecadien, 1,17-Octadecadien und Norbornadien. Mehr bevorzugt werden die Diene aus 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 1,13-Tetradecadien und Norbornadien ausgewählt. Am meisten bevorzugt werden die Diene aus 1,9-Decadien und 1,7-Octadien ausgewählt.

**[0030]** Jeder Metallocen-Katalysator kann verwendet werden, um die Dien-modifizierten Copolymeren herzustellen. Metallocene werden im Allgemeinen durch die Formel  $Cp_mMR_nX_q$  repräsentiert, in der  $Cp$  ein Cyclopentadienyl-Ring oder ein Derivat desselben ist, M ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 ist, R eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Hydrocarboxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, X ein Halogen oder eine Alkylgruppe ist und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, n eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, q eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist und die Summe von m, n und q mit dem Oxidationszustand des Übergangsmetalls identisch ist. Das Metallocen kann überbrückt oder nicht überbrückt sein und Heteroatome in der Struktur einschließen. Beispiele von besonders bevorzugten Metallocenen werden in US-A-4,530,914; 4,871,705; 4,937,299; 5,124,418; 5,107,714; 5,120,867; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,347,025; 5,350,723; 5,391,790 und 5,391,789; EP-A-591 756; 520 732 und 420 436, und WO-A-91/40257; 93/08221; 93/08199 und 94/01471 diskutiert. Besonders bevorzugte Metallocen-Komponenten sind solche, die stereostabil sind und ein Übergangsmetall der Gruppen 4, 5 oder 6 umfassen. Beispiele schließen Biscyclopentadienyl-Derivate ein, wie Bisindenyl-Metalloc-

cen.

**[0031]** Die Dien-modifizierten Copolymeren, die mit dem obigen Metallocen-Katalysator hergestellt werden, können mit Strahlung wie Elektronenstahl-Einwirkung behandelt werden, um eine Kettenausdehnung zu bewirken. Diese Strahlungsbehandlung erhöht die Molmasse der Polymere und verbreitert deren Molmassenverteilung.

**[0032]** Alternativ dazu kann ein LCB-Kunststoff hergestellt werden, indem man lineare kristalline Polyolefine mit ionisierender Strahlung behandelt. Dieses Verfahren wird in US-A-4,916,198 offenbart.

**[0033]** Weiterhin kann ein LCB-Kunststoff durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen mit einem unlöslichen Koordinations-Katalysatorsystem hergestellt werden. Dieses Verfahren wird in US-A-5,504,171 offenbart.

**[0034]** Im breitesten Sinn schließen die linearen thermoplastischen Harze solche thermoplastischen Harze ein, die keine LCB-Kunststoffe sind. Insbesondere ist ein lineares thermoplastisches Harz ein festes, im Allgemeinen hochmolekulares Kunststoff-Material. Vorzugsweise ist dieses Harz ein halbkristallines Polymerharz und mehr bevorzugt ein Harz, das eine Kristallinität von wenigstens 25 % hat, wie sie durch Differential-Scanning-Kalorimetrie gemessen wird. Die Schmelztemperatur dieser Harze sollte im Allgemeinen niedriger sein als die Zersetzungstemperatur des Kautschuks. Die Bezugnahme auf ein thermoplastisches Harz schließt ein thermoplastisches Harz oder eine Mischung von zwei oder mehreren thermoplastischen Harzen ein.

**[0035]** Lineare thermoplastische Harze haben vorzugsweise ein Massenmittel der Molmasse von 200 000 bis 600 000 und ein Zahlenmittel der Molmasse von 80 000 bis 200 000. Mehr bevorzugt haben diese Harze ein Massenmittel der Molmasse von 300 000 bis 500 000 und ein Zahlenmittel der Molmasse von 90 000 bis 150 000.

**[0036]** Die linearen thermoplastischen Harze haben vorzugsweise eine Schmelztemperatur ( $T_m$ ), die 150 – 175 °C, vorzugsweise etwa 155 °C bis etwa 170 °C und noch mehr bevorzugt 160 – 170 °C beträgt. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) dieser Harze ist -5 °C bis 10 °C, vorzugsweise -3 °C bis 5 °C und noch mehr bevorzugt 0 – 2 °C. Die Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) dieser Harze beträgt 95 – 130 °C, vorzugsweise 100 – 120 °C und noch mehr bevorzugt 105 – 110 °C, wie sie durch DSC bei 10°C/min gemessen wurde.

**[0037]** Vorzugsweise haben die linearen thermoplastischen Harze einen Schmelzindex, der niedriger als 10 dg/min ist, vorzugsweise niedriger als 2 dg/min und noch mehr bevorzugt niedriger als 1,0 dg/min ist.

**[0038]** Beispielhafte lineare thermoplastische Harze schließen kristallisierbare Polyolefine, Polyimide, Polyester (Nylons) und flurhaltige Thermoplaste ein. Auch können die linearen thermoplastischen Harze Copolymeren von Polyolefinen mit Styrol einschließen, wie Styrol-Ethylen-Copolymer. Die bevorzugten thermoplastischen Harze sind kristallisierbare Polyolefine, die durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen und Mischungen derselben gebildet werden. Copolymeren von Ethylen und Propylen oder von Ethylen oder Propylen mit einem anderen  $\alpha$ -Olefin, wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen oder Mischungen derselben, werden auch in Betracht gezogen. Diese Homopolymeren und Copolymeren können unter Verwendung irgendeiner Polymerisationstechnik, die in der Technik bekannt ist, synthetisiert werden, wie die "Phillipps catalyzed reactions", die konventionellen Polymerisationen vom Ziegler-Natta-Typ und die Metallocen-Katalyse, einschließlich Metallocen-Alumoxan-Katalyse und Metallocen-ionischer Aktivator-Katalyse, ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein.

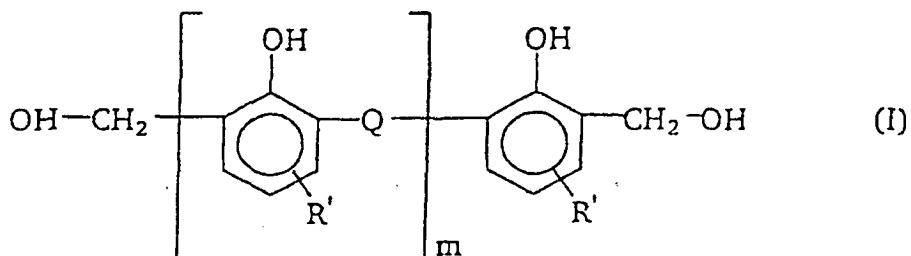
**[0039]** Ein besonders bevorzugtes lineares thermoplastisches Harz ist hochkristallines isotaktisches oder syndiotaktisches Polypropylen. Dieses Polypropylen hat im Allgemeinen eine Dichte von 0,85 – 0,91 g/cm<sup>3</sup>, wobei das größtenteils isotaktische Polypropylen eine Dichte vom 0,90 – 0,91 g/cm<sup>3</sup> hat. Auch Polypropylen mit hoher und ultrahoher Molmasse, das einen fraktionierten Schmelzindex hat, wird stark bevorzugt. Diese Polypropylenharze sind durch einen Schmelzindex gekennzeichnet, der gemäß ASTM D-1238 kleiner oder gleich 10 dg/min und mehr bevorzugt kleiner oder gleich 1,0 dg/min ist.

**[0040]** Jedes Härtungsmittel, das zur Härtung oder Vernetzung des Kautschuks befähigt ist, kann verwendet werden. Einige nicht einschränkende Beispiele dieser Härtungsmittel schließen phenolische Harze, Peroxide, Maleimid und Siliciumenthaltende Härtungsmittel ein. In Abhängigkeit von dem verwendeten Kautschuk kann ein bestimmtes Härtungsmittel bevorzugt werden. Wenn z.B. elastomere Copolymeren, die Einheiten enthalten, die sich von Vinylnorbornen ableiten, verwendet werden, kann ein Peroxid-Härtungsmittel bevorzugt

werden, weil die erforderliche Menge an Peroxid keine schädliche Auswirkung auf die technischen Eigenschaften der thermoplastischen Phase des thermoplastischen Vulkanisats hat. In anderen Situationen kann es jedoch bevorzugt werden, keine Peroxid-Härtungsmittel zu verwenden, weil sie bei bestimmten Gehalten, die thermoplastischen Komponenten des thermoplastischen Vulkanisats zersetzen können. Demgemäß werden einige thermoplastische Vulkanisate der Erfindung in Abwesenheit von Peroxid gehärtet oder wenigstens in Abwesenheit einer Menge an Peroxid, die eine schädliche Auswirkung auf die technischen Eigenschaften des thermoplastischen Vulkanisats hat, wobei diese Menge als die stoffliche Abwesenheit von Peroxid bezeichnet wird. In diesen Situationen werden phenolische Harze oder Silicium-enthaltende Härtungsmittel bevorzugt.

**[0041]** Jedes phenolische Harz, das zur Vernetzung eines Kautschukpolymers befähigt ist, kann bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Auf US-A-2,972,600 und 3,287,440 wird diesbezüglich Bezug genommen. Die bevorzugten phenolischen Harz-Härtungsmittel können als Resolharze bezeichnet werden und sie werden hergestellt, indem man alkylsubstituierte Phenole oder unsubstituierte Phenole mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyden, in einem alkalischen Medium kondensiert, oder indem man bifunktionelle Phenoldialkohole kondensiert. Die Alkyl-Substituenten der alkylsubstituierten Phenole enthalten typischerweise 1 – 10 Kohlenstoffatome. Dimethylphenole oder phenolische Harze, die in p-Positionen mit Alkylgruppen substituiert sind, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, werden bevorzugt. Diese phenolischen Härtungsmittel sind typischerweise wärmehärtbare Harze, und sie können als phenolische Harz-Härtungsmittel oder als phenolische Harze bezeichnet werden. Diese phenolischen Harze werden idealerweise in Verbindung mit einem Katalysatorsystem verwendet. Z.B. werden nicht halogenierte Phenol-Härtungsharze vorzugsweise in Verbindung mit Halogen-Donatoren und gegebenenfalls einem Halogenwasserstoff-Fänger verwendet. Wenn das phenolische Härtungsharz halogeniert ist, ist ein Halogen-Donator nicht erforderlich, es wird aber die Verwendung eines Halogenwasserstoff-Fängers wie ZnO bevorzugt. Für eine weitere Diskussion der phenolischen Harzhärtung von thermoplastischen Vulkanisaten kann auf US-A-4,311,628 Bezug genommen werden.

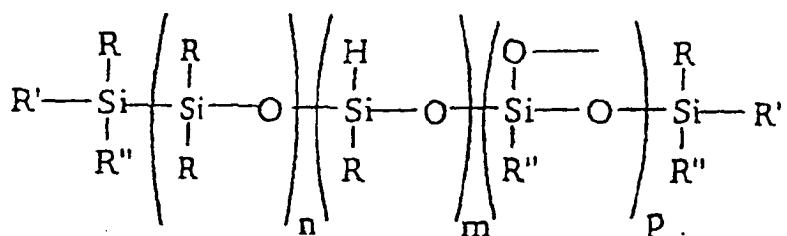
**[0042]** Ein Beispiel eines bevorzugten phenolischen Harz-Härtungsmittels ist gemäß der allgemeinen Formel (I)



definiert, in der Q ein zweibindiger Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ , m Null oder eine positive ganze Zahl von 1 bis 20 ist und R' ein organischer Rest ist. Vorzugsweise ist Q der zweibindige Rest  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ , ist m Null oder eine positive ganze Zahl von 1 bis 10 und ist R' ein organischer Rest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen. Noch mehr bevorzugt ist m Null oder eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 und R' ist ein organischer Rest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.

**[0043]** Brauchbare Silicium-enthaltende Härtungsmittel schließen im Allgemeinen Siliciumhydrid-Verbindungen ein, die wenigstens zwei SiH-Gruppen aufweisen. Diese Verbindungen reagieren mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen von ungesättigten Polymeren in Gegenwart eines Hydrosilierungskatalysators. Siliciumhydrid-Verbindungen, die zur praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, schließen – ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein – die folgenden ein: Methylhydrogen-Polysiloxane, Methylhydrogen-Dimethylsiloxan-Copolymere, Alkylmethylpolysiloxane, Bis(dimethylsilyl)alkane, Bis(dimethylsilyl)benzol und Mischungen derselben.

**[0044]** Bevorzugte Siliciumhydrid-Verbindungen können durch die Formel



definiert werden, in der jedes R unabhängig voneinander aus Alkyl-Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl-Resten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aryl-Resten ausgewählt ist, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis etwa 50 ist, n eine ganze Zahl eines Wertes ist, der von 1 bis etwa 50 reicht, und p eine ganze Zahl ist, die einen von 0 bis etwa 6 reichenden Wert aufweist.

**[0045]** Wie oben festgestellt wurde, wird die Hydrosilierungshärtung des elastomeren Polymers vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Diese Katalysatoren können, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Peroxid-Katalysatoren und Katalysatoren einschließen, die Übergangsmetalle der Gruppe VIII einschließen. Diese Metalle schließen – ohne aber darauf beschränkt zu sein – Palladium, Rhodium und Platin sowie Komplexe dieser Metalle ein. Platin-Katalysatoren werden bevorzugt. Im Hinblick auf eine weitere Diskussion über die Verwendung der Hydrosilierung zum Härteln thermoplastischer Vulkanisate wird auf US-A-5,936,028 Bezug genommen. Wenn Silicium-enthaltende Härtungsmittel verwendet werden, schließt das verwendete elastomere Copolymer vorzugsweise 5-Vinyl-2-norbornen als Dien-Komponente ein.

**[0046]** Peroxid-Härtungsmittel – falls sie verwendet werden – werden im Allgemeinen aus organischen Peroxiden ausgewählt. Beispiele organischer Peroxide schließen – ohne aber darauf beschränkt zu sein – die folgenden ein: Di-tert-butylperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, α,α-Bis(tert-butylperoxy)diisopropylbenzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valerat, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexen-3 und Mischungen derselben. Auch Diarylperoxide, Ketonperoxide, Peroxydicarbonate, Peroxyester, Dialkylperoxide, Hydroperoxide, Peroxyketale und Mischungen derselben können verwendet werden. Bezüglich einer weiteren Diskussion über Peroxid-Härtungsmittel und deren Verwendung zur Herstellung von thermoplastischen Vulkanisaten kann auf US-A-5,656,693 Bezug genommen werden.

**[0047]** Weichmacher, Extenderöle, synthetische Verarbeitungsöle oder eine Kombination derselben können in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Extenderöle können aromatische, naphthenische und paraffinische Extenderöle einschließen, sie sind aber nicht auf dieselben beschränkt. Die bevorzugten synthetischen Verarbeitungsöle sind polylineare α-Olefine. Die Zusammensetzungen der Erfindung können organische Ester, Alkylether oder Kombinationen derselben einschließen. Auf US-A-5,290,886 und 5,397,832 wird diesbezüglich Bezug genommen. Die Zugabe bestimmter organischer Ester und Alkyletherester mit niedriger oder mittlerer Molmasse zu den Zusammensetzungen der Erfindung erniedrigt das  $T_g$  des Polyolefins und der Kautschuk-Komponenten und der gesamten Zusammensetzung sehr stark und verbessert die Tieftemperatur-Eigenschaften, insbesondere die Flexibilität und Festigkeit. Diese organischen Ester und Alkyletherester haben im Allgemeinen eine Molmasse, die im Allgemeinen kleiner als 10 000 ist. Es wird angenommen, dass die verbesserten Effekte durch die Partitionierung des Esters mit niedrigem  $T_g$  in sowohl die Polyolefin- als auch die Kautschuk-Komponenten der Zusammensetzungen erreicht werden. Besonders geeignete Ester schließen monomere und oligomere Materialien ein, die eine durchschnittliche Molmasse von weniger als 2000 und vorzugsweise von weniger als 600 haben. Der Ester sollte sowohl mit dem Polyolefin als auch den Kautschuk-Komponenten der Zusammensetzung kompatibel oder mischbar sein, d.h. dass er sich mit den anderen Komponenten vermischt, um eine einzige Phase zu bilden. Die Ester, die sich als am geeignetsten erwiesen, waren entweder aliphatische Mono- oder Diester oder alternativ dazu oligomere aliphatische Ester oder Alkyletherester. Es wurde gefunden, dass polymere aliphatische Ester und aromatische Ester auf signifikante Weise weniger wirksam sind und Phosphatester größtenteils unwirksam waren.

**[0048]** Zusätzlich zu den thermoplastischen Harzen, Kautschuk, Härtungsmitteln und gegebenenfalls Extenderölen können die Zusammensetzungen der Erfindung auch verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren, Kautschuk-Verarbeitungöl, Gleitmittel, Antiblockierungsmittel, antistatische Mittel, Wachse, Schäumungsmittel, Pigmente, Flammverzögerungsmittel und andere Verarbeitungshilfsmittel einschließen, die in der Technik der Kautschuk-Kompoundierung bekannt sind. Diese Additive können bis zu 50 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung ausmachen. Füllstoffe und Streckmittel, die verwendet werden können, schließen konventionelle anorganische Verbindungen ein, wie Calciumcarbonat, Tone, Siliciumdioxid, Talkum, Titandioxid, Ruß und dergleichen.

**[0049]** Vorzugsweise enthalten Zusammensetzungen der Erfindung eine ausreichende Menge des Kautschuks, um kautschukartige Material-Zusammensetzungen zu bilden. Dem Fachmann wird es klar sein, dass kautschukartige Material-Zusammensetzungen solche sind, die Bruchdehnungen von mehr als 100 % haben und die sich innerhalb von 10 Minuten schnell auf 150 % oder weniger ihrer ursprünglichen Länge zurückziehen, nachdem sie auf 200 % ihrer ursprünglichen Länge verstrekt wurden und etwa 10 Minuten lang bei 200 % ihrer ursprünglichen Länge gehalten wurden.

**[0050]** Demgemäß sollten die thermoplastischen Vulkanisate der vorliegenden Erfindung wenigstens 25 Gew.-% Kautschuk umfassen. Insbesondere schließen die thermoplastischen Vulkanisate 15 – 90 Gew.-%, vorzugsweise 45- 85 Gew.-% und mehr bevorzugt 60 – 80 Gew.-% Kautschuk ein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks und der thermoplastischen Komponente.

**[0051]** Die thermoplastische Komponente der thermoplastischen Vulkanisate schließt einen LCB-Kunststoff oder eine Kombination eines LCB-Kunststoffs und eines linearen thermoplastischen Harzes ein. Mit anderen Worten: die thermoplastischen Vulkanisate können ausschließlich LCB-Kunststoff als thermoplastische Komponente einschließen oder sie können eine Mischung eines LCB-Kunststoffs und eines linearen thermoplastischen Harzes als thermoplastische Komponente einschließen. In jedem Fall sollten die thermoplastischen Vulkanisate im Allgemeinen 10 – 85 Gew.-% thermoplastische Komponente umfassen, die LCB-Kunststoff oder eine Mischung von LCB-Kunststoff und linearer thermoplastischer Komponente einschließt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination von Kautschuk und thermoplastischer Komponente. Vorzugsweise umfassen thermoplastische Vulkanisate 15 – 70 Gew.-% und mehr bevorzugt 20 – 50 Gew.-%, thermoplastische Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination von Kautschuk und thermoplastischer Komponente.

**[0052]** Wenn das thermoplastische Vulkanisat eine Mischung von LCB-Kunststoff und linearem thermoplastischen Harz einschließt, enthält die thermoplastische Harz-Komponente des thermoplastischen Vulkanisats vorzugsweise 5 – 75 Gew.-% LCB-Kunststoff und 95 – 25 Gew.-% lineares thermoplastisches Harz, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Komponente. Mehr bevorzugt enthält das thermoplastische Vulkanisat 15 – 60 Gew.-% LCB-Kunststoff und 85 – 40 Gew.-% thermoplastisches Harz und noch mehr bevorzugt 25 – 50 Gew.-% LCB-Kunststoff und 75 – 50 Gew.-% lineares thermoplastisches Harz, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Komponente. Überraschenderweise stellen thermoplastische Vulkanisate, die Mischungen von LCB-Kunststoff und linearem thermoplastischen Harz enthalten, Zusammensetzungen bereit, die zu zellförmigen Materialien geschäumt werden können, welche verbesserte Eigenschaften wie Druckverformungsrest und Druckbelastung unter Durchbiegen aufweisen.

**[0053]** Wenn extrudierte Materialien erwünscht sind, die einen verbesserten Druckverformungsrest und eine verbesserte Schmelzfestigkeit aufweisen, kann eine größere Menge an LCB-Kunststoff wünschenswert sein. In diesen Ausführungsformen enthält die thermoplastische Komponente des thermoplastischen Vulkanisats vorzugsweise mehr als 75 Gew.-% LCB-Kunststoff, mehr bevorzugt mehr als 90 Gew.-% LCB-Kunststoff, noch mehr bevorzugt mehr als 95 Gew.-% LCB-Kunststoff und noch mehr bevorzugt mehr als 99 Gew.-% LCB-Kunststoff. In diesen Ausführungsformen enthalten die thermoplastischen Vulkanisate vorzugsweise 27 – 40 Gew.-% LCB-Kunststoff, bezogen auf das Gesamtgewicht von Kautschuk und LCB-Kunststoff. Mehr bevorzugt schließen diese thermoplastischen Vulkanisate 30 – 38 Gew.-% LCB-Kunststoff und noch mehr bevorzugt 33 – 35 Gew.-% LCB-Kunststoff ein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination von Kautschuk und LCB-Kunststoff.

**[0054]** Der Fachmann ist in der Lage, eine ausreichende oder effektive Menge an zu verwendendem Vulkanisationsmittel ohne übermäßige Berechnung und Versuchsdurchführungen schnell zu bestimmen. Die Menge an Vulkanisationsmittel sollte ausreichend sein, um das elastomere Polymer wenigstens teilweise zu vulkanisieren. Vorzugsweise wird das elastomere Polymer vollständig vulkanisiert.

**[0055]** Wenn ein phenolisches Harz-Härtungsmittel verwendet wird, umfasst eine vulkanisierende Menge an Härtungsmittel vorzugsweise 1 – 20 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 3 – 16 Gewichtsteile und noch mehr bevorzugt 4 – 12 Gewichtsteile phenolisches Harz pro 100 Gewichtsteile Kautschuk.

**[0056]** Wenn ein Peroxid-Härtungsmittel verwendet wird, umfasst eine vulkanisierende Menge an Härtungsmittel vorzugsweise  $1 \times 10^{-4}$  mol bis  $2 \times 10^{-2}$  mol, mehr bevorzugt  $2 \times 10^{-4}$  mol bis  $2 \times 10^{-3}$  mol und noch mehr bevorzugt  $7 \times 10^{-4}$  mol bis  $1,5 \times 10^{-3}$  mol pro 100 Gewichtsteile Kautschuk.

**[0057]** Wenn ein Silicium-enthaltendes Härtungsmittel verwendet wird, umfasst eine vulkanisierende Menge an Härtungsmittel vorzugsweise 0,1 – 10 Mol-Äquivalente und vorzugsweise 0,5 Mol-Äquivalente bis 5 Mol-Äquivalente SiH pro Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

**[0058]** Im Allgemeinen werden 5 – 300 Gewichtsteile, vorzugsweise 30 – 250 Gewichtsteile und mehr bevorzugt 70 – 200 Gewichtsteile Extenderöl pro 100 Teile Kautschuk zugegeben. Die zugefügte Menge an Extenderöl hängt von den erwünschten Eigenschaften ab, wobei die Obergrenze von der Verträglichkeit des bestimmten Öls und der Bestandteile der Mischung abhängt; diese Grenze wird überschritten, wenn ein übermäßigiges Ausschwitzen an Extenderöl erfolgt. Die Menge an Ester-Weichmacher in der Zusammensetzung ist im

Allgemeinen geringer als 250 Teile und vorzugsweise geringer als 175 Teile, pro 100 Teile Kautschuk.

**[0059]** Ruß kann in einer Menge von 40 – 250 Gewichtsteilen und mehr bevorzugt von 40 bis 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Kombination von Kautschuk und thermoplastischem Material zugegeben werden. Die Menge an Ruß, die verwendet werden kann, hängt wenigstens teilweise von dem Rußtyp und der verwendeten Menge an Extenderöl ab. Die Menge an Extenderöl hängt wenigstens teilweise von dem Kautschuktyp ab. Kautschuke mit hoher Viskosität lassen sich stärker mit Öl verstrecken.

**[0060]** Die thermoplastischen Elastomere können unter Verwendung von Vermischungs- und dynamischen Vulkanisationstechniken hergestellt werden, die in der Technik wohlbekannt sind. Vorzugsweise werden die thermoplastischen Elastomere in einem Einstufen-Verfahren hergestellt, in dem der Kautschuk, der LCB-Kunststoff und gegebenenfalls lineares thermoplastisches Harz vermischt werden und der Kautschuk in der Mischung dynamisch vulkanisiert wird.

**[0061]** Der Ausdruck dynamische Vulkanisation bezieht sich auf ein Vulkanisations- oder Härtungsverfahren für einen Kautschuk, der in einer thermoplastischen Elastomer-Zusammensetzung enthalten ist, wobei der Kautschuk unter hohen Scherbedingungen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts der Polyolefin-Komponente vulkanisiert wird. Der Kautschuk wird somit gleichzeitig vernetzt und in Form feiner Teilchen in der Polyolefin-Matrix dispergiert, obwohl, auch andere Morphologien existieren können. Die dynamische Vulkanisation wird durchgeführt, indem man die thermoplastischen Elastomer-Komponenten bei erhöhter Temperatur in konventionellen Mischgerätschaften, wie Walzenmühlen, Banbury-Mischern, Brabender-Mischern, kontinuierlich arbeitenden Mischern, Mischextrudern und dergleichen vermischt.

**[0062]** Dem Fachmann sind die ungefähren Mengen, die Typen von Härtungssystemen und die Vulkanisationsbedingungen geläufig, die notwendig sind, um die Vulkanisation des Kautschuks durchzuführen. Der Kautschuk kann unter Verwendung variierender Mengen an Härtungsmittel, variierenden Temperaturen und einer variierenden Härtungszeit vulkanisiert werden, um eine erwünschte optimale Vernetzung zu erhalten.

**[0063]** Der Ausdruck vulkanisierter oder gehärteter Kautschuk bezieht sich auf ein elastomeres Polymer, das wenigstens einer partiellen Härtung unterzogen wurde. Der Härtungsgrad kann gemessen werden, indem man die Menge an Gel oder umgekehrt an Kautschuk bestimmt, die aus dem thermoplastischen Elastomer unter Verwendung von siedendem Xylol oder Cyclohexan als Extraktionsmittel extrahierbar ist. Dieses Verfahren wird in US-A-4,311,628 offenbart. Unter Verwendung dieses Verfahrens als Basis hat der gehärtete Kautschuk der Erfindung einen Härtungsgrad, bei dem nicht mehr als 35 % Kautschuk extrahierbar sind, vorzugsweise nicht mehr als 15 % und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 10 % und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 5 % des Kautschuks extrahierbar sind. Alternativ dazu kann der Härtungsgrad in Form der Vernetzungsdichte ausgedrückt werden. Vorzugsweise beträgt die Vernetzungsdichte etwa 40 bis etwa 160 mol/ml Kautschuk. Alle diese Beschreibungen sind in der Technik wohlbekannt und werden in US-A-5,100,947 und 5,157,081 beschrieben.

**[0064]** Trotz der Tatsache, dass die Kautschuk-Komponente teilweise oder vollständig gehärtet ist, können die Zusammensetzungen der Erfindung durch konventionelle Kunststoff-Verarbeitungstechniken wie Extrusion, Spritzgießen und Formpressen verarbeitet und wiederverarbeitet werden. Der Kautschuk liegt in den thermoplastischen Elastomeren der Erfindung üblicherweise in Form fein zerteilter und gut dispergierter Teilchen des vulkanisierten oder gehärteten Kautschuks vor, obwohl eine co-kontinuierliche Morphologie oder eine Phasenumkehrung auch möglich ist.

**[0065]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung sind zur Herstellung einer Vielfalt von geformten und extrudierten Gegenständen brauchbar, wie wetterfeste Dichtungen, Schläuche, Riemen, Dichtungen, Formartikel, Schutzmanschetten, elastische Fasern und ähnliche Gegenstände. Sie sind besonders brauchbar, um Gegenstände durch Blasformen, Extrusion, Spritzgießen, Thermoformen, Elasto-Schweißen und Formpress-Techniken herzustellen. Insbesondere sind sie zur Herstellung von Kraftfahrzeugteilen brauchbar, wie wetterfeste Dichtungen, Teile von Bremsen wie Topfmanschetten, Kupplungsscheiben und Membranbecher, Schutzmanschetten wie Gleichlaufgelenke und Zahnstangengelenke, Rohrleitungen, Verschlussdichtungen, Teile von hydraulisch oder pneumatisch betriebenen Apparaturen, O-Ringe, Kolben, Ventile, Ventilsitze, Ventilführungen und andere Teile auf der Basis von elastomerem Polymer oder elastomeren Polymeren in Kombination mit anderen Materialien wie Metall/Kunststoff-Verbundmaterialien. In Betracht gezogen werden auch Transmissionsriemen, einschließlich Keilriemen, Zahnrämen mit kegelstumpfartigen Rippen, die mit Textilzeugnis verkleidete Vs (Keile), mit gemahlener Kurzfaser verstärkte Vs (Keile) oder geschmolzenen Pflanzen-gummi mit Kurzfaser geflockte Vs (Keile) enthalten. Die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung sind

auch zur Herstellung zellförmiger Gegenstände wie witterungsbeständigen Dichtungen brauchbar. Tatsächlich können die zellförmigen Gegenstände, die gemäß der Erfindung hergestellt werden, durch ihre überlegenen Eigenschaften Kautschukschwamm in den anspruchsvollsten Anwendungen von witterungsbeständigen Dichtungen wie Kofferraum- und primären Türdichtungen in Motorfahrzeugen ersetzen.

**[0066]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung können unter Verwendung konventioneller Verschäumungstechniken verschäumt werden, die in der Technik wohlbekannt sind. Im Allgemeinen schließen diese Arbeitsweisen das Folgende ein: (i) das Erwärmen des thermoplastischen Vulkanisats auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des LCB-Kunststoffs, des linearen Kunststoffs oder der beiden, (ii) die Zugeabe eines Treibmittels und (iii) das Entspannen des thermoplastischen Vulkanisats auf Umgebungstemperatur und atmosphärischen Druck. In Abhängigkeit von dem Typ des verwendeten Treibmittels kann das Treibmittel vor dem Erwärmen des thermoplastischen Vulkanisats in dem Verschäumungsverfahren zu dem thermoplastischen Vulkanisat gegeben werden, obwohl es bevorzugt wird, das Treibmittel zu dem thermoplastischen Vulkanisat zu geben, während es im geschmolzenen Zustand vorliegt. Auch ist typischerweise ein hoher Druck notwendig, um zu verhindern, dass das Verschäumungsmittel sich vorzeitig ausdehnt, bevor das thermoplastische Vulkanisat auf atmosphärischen Druck und Umgebungstemperatur entspannt wird. Wenn ein chemisches Treibmittel verwendet wird, sollten im Erwärmungsschritt das thermoplastische Vulkanisat und das Treibmittel ausreichend hoch erwärmt werden, um die chemische Zersetzung des Treibmittels auszulösen.

**[0067]** In einer Ausführungsform werden die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung unter Verwendung eines Extruders wie eines Ein- oder Doppelschneckenextruders verschäumt. Nach dem Freisetzen des thermoplastischen Vulkanisats aus dem Extruder kann das Extrudat geformt werden, wie mittels Extrusion durch eine Formungsdüse, um ein Profil zu bilden. Alternativ dazu kann das thermoplastische Vulkanisat in ein Werkzeug gespritzt werden, um ein geschäumtes thermoplastisches Teil zu bilden.

**[0068]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird das thermoplastische Vulkanisat unter Verwendung eines Einschneckenextruders geformt, der einen Zweistufen-Scherbereich einschließt, der voneinander getrennte Blasen und einen Homogenisierungsbereich zwischen den Blasen und einen Homogenisierungsbereich stromabwärts der Blasen einschließt. Unter Verwendung dieses Extruders kann Wasser als Treibmittel verwendet werden, um technologisch brauchbare Schaumprofile herzustellen. Dieser Extruder und das Verfahren für die Anwendung desselben werden in US-A-5,567,370 offenbart.

**[0069]** Die Verschäumungsmittel können physikalische Treibmittel, chemische Treibmittel oder beides einschließen. Vorzugsweise sollten die Treibmittel in der thermoplastischen Phase des thermoplastischen Vulkanisats bei den Temperatur- und Druck-Betriebsbedingungen löslich sein, d.h. während sie im Extruder vorliegen, und sie sollten bei atmosphärischem Druck und Umgebungstemperatur oder bei einer Temperatur und einem Druck, die (der) niedriger ist als die Bedingungen in dem Extruder, eine Phasentrennung erleiden.

**[0070]** Die physikalischen Treibmittel können Wasser, Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Propan und Butan, Fluorkohlenstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Chlorfluorkohlenstoffe, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Stickstoff und superkritische Flüssigkeiten wie Kohlendioxid einschließen.

**[0071]** Die physikalischen Treibmittel sollten in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen und vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Vulkanisats und der Treibmittel-Mischung, verwendet werden.

**[0072]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Wasser als Treibmittel verwendet. In dieser Ausführungsform werden 0,1 – 10 Gewichtsteile Wasser pro 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Vulkanisats zugegeben. In Verbindung mit Wasser können Detergentien, Tenside oder Glycole wie Ethylenglycol verwendet werden. Dieses bevorzugte Verfahren zum Verschäumen der thermoplastischen Vulkanisate wird in US-A-5,070,111 offenbart.

**[0073]** Chemische Treibmittel schließen sowohl exotherme als auch endotherme Treibmittel ein. Beispiele dieser chemischen Treibmittel schließen Folgendes ein anorganische Verschäumungsmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumnitrit; Stickstoff-Verbindungen wie N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamid und N,N'-Dinitrosopentamethylentetramin; Azo-Verbindungen wie Azodicarbonamid, Azobisisobutyronitril, Azocylohexylnitril, Azodiaminobenzol und Bariumazodicarboxylat; Sulfonylhydrazid-Verbindungen wie Benzolsulfonylhydrazid, Toluolsulfonylhydrazid, p,p'-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) und Diphenylsulfon-3,3'-disulfonylhydrazid; und Azid-Verbindungen wie Calciumazid, 4,4'-Diphenyldisulfonylazid und p-Toluolsulfonylazid. Mischungen der obigen Verbindungen

können auch verwendet werden, wie Mischungen von Citronensäure und Natriumbicarbonat.

**[0074]** Die chemischen Treibmittel sollten in einer Menge von 0,5 – 10 Gewichtsteilen und vorzugsweise von 1 – 7 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination von thermoplastischem Vulkanisat und der Treibmittel-Mischung, verwendet werden.

**[0075]** Falls es notwendig ist, kann ein Verschäumungshilfsmittel wie ein Keimbildner zugegeben werden. Diese Keimbildner sind dem Fachmann wohlbekannt, wie in Thermoplastic Foams von J.L. Throne, Sherwood Publishers, Hinckley, Ohio, 1996 offenbart wird.

**[0076]** Um die praktische Durchführung der vorliegenden Erfindung aufzuzeigen, wurden die folgenden Beispiele hergestellt und getestet, wie im nachstehend offenbarten Allgemeinen experimentellen Abschnitt beschriebenen wird.

#### Allgemeiner experimenteller Abschnitt

##### Proben 1 bis 17

**[0077]** Thermoplastische Vulkanisate wurden mit langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzen hergestellt und mit thermoplastischen Vulkanisaten verglichen, die mit linearen thermoplastischen Harzen hergestellt wurden. In der Tabelle I sind die Eigenschaften der fünf unterschiedlichen LCB-Kunststoffharze, die verwendet wurden, aufgeführt. MFR wurde gemäß ASTM D-1238, Condition L, unter einer Last von 2,16 kg bei 30 °C bestimmt, indem man ein geeignetes Kapillarrohr verwendete. Die Molmassen wurden unter Verwendung von GPC bestimmt, wobei das Polymer in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 145 °C gelöst wurde, und das Gerät sowohl mit Polystyrol- als auch niedermolekularen Polyethylen-Standards kalibriert wurde.  $\langle g \rangle_w$  wurde unter Verwendung von GPC MALLS (Mehrfachwinkel-Laserlichtstreuung) bestimmt, und  $\langle g \rangle_z$  wurde unter Verwendung von GPC MALLS bestimmt.  $\langle g \rangle_w$  wurde aus der folgenden Gleichung

$$\langle g \rangle_w = \frac{\sum C_i R_{g,i}^2}{\sum C_i [KM_i^\alpha]^2}$$

erhalten, in der in der  $M_i$  die Molmasse des Polymers ist,  $C_i$  die Konzentration des Polymers bei der Molmasse  $M_i$  ist,  $R_{g,i}$  der Drehungsradius des verzweigten Polymers ist bei der Molmasse  $M_i$  ist, und  $K$  und  $\alpha$  gemessene Konstanten aus einem linearen Polymer sind, wie von Paul J. Flory auf Seite 310 von Principles of Polymer Chemistry (1953) beschrieben wird, und die Gesamtsumme über alle Anteile in der Verteilung erfolgt. Die  $\langle g \rangle_z$ -Werte des gesamten Polymers können aus der folgenden Gleichung:

$$\langle g \rangle_z = \frac{\sum C_i M_i R_{g,i}^2}{\sum C_i M_i [KM_i^\alpha]^2}$$

erhalten werden, in der die Variablen  $M_i$ ,  $C_i$ ,  $R_{g,i}$ ,  $K$  und  $\alpha$  so sind wie oben beschrieben wurde.

Tabelle I

	LCB-Kunststoff I	LCB-Kunststoff II	LCB-Kunststoff III	LCB-Kunststoff IV	LCB-Kunststoff V	LCB-Kunststoff VI
M <sub>n</sub>	69 000	63 400	107 475	62 935	52 041	107 100
M <sub>w</sub>	425 300	391 100	272 682	237 068	202 906	604 100
M <sub>z</sub>	1 301 000	1 188 000	619 647	571 027	459 749	1 601 000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	6,16	6,17	2,54	3,77	3,90	5,64
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	3,06	3,04	2,27	2,41	2,27	2,65
<g> <sub>w</sub>	---	---	0,75	0,49	0,85	---
<g> <sub>z</sub>	---	---	0,59	0,65	0,75	---
g' bei MG>1×10 <sup>6</sup>	≤0,55	≤0,50	---	---	---	≤0,78
T <sub>m</sub> (°C)	160,87	161,80	---	152,2	152,1	163,9
T <sub>c</sub> (°C)	129,42	129,93	---	107,7	108,9	---
MFR (dg/min)	3,0	5,5	1,4	4,8	10	0,3
Dien (ppm)	---	---	375	300	200	0

[0078] LCB-Kunststoff I wurde unter dem Handelsnamen PF814™ (Montell) erhalten, und LCB-Kunststoff II wurde unter dem Handelsnamen PF633™ (Montell) erhalten. Die LCB-Kunststoffe II, IV und V wurden im Allgemeinen hergestellt, wie in US-A-5,670,595 offenbart wird.

**[0079]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Proben 1 bis 9 schlossen Folgendes ein: 100 Gewichtsteile Terpolymer-Kautschuk, der unter dem Handelsnamen Vistalon™ (Exxon Mobil) erhalten wird, variierende Mengen eines der LCB-Kunststoffe oder eines linearen thermoplastischen Harzes, 4,5 Gewichtsteile phenolisches Harz (Schenectady International; Schenectady, New York), 2 Gewichtsteile Zinkoxid, 1,26 Gewichtsteile Zinn(II)chlorid, 10 Gewichtsteile Ton (Burgess™), 130 Gewichtsteile Verarbeitungööl (Sunpar 150™) und 3,5 Gewichtsteile Wachs (Sunolite™).

**[0080]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Proben 10 bis 13 schlossen das Vermischen von Folgendem ein: 100 Gewichtsteile Terpolymer-Kautschuk, der unter dem Handelsnamen Vistalon™ (Exxon Mobil) erhalten wurde, variierende Mengen eines der LCB-Kunststoffe oder eines linearen thermoplastischen Harzes, 6 Gewichtsteile phenolisches Harz (Schenectady International; Schenectady, New York), 2 Gewichtsteile Zinkoxid, 1,26 Gewichtsteile Zinn(II)chlorid, 10 Gewichtsteile Ton (Burgess™), 107 Gewichtsteile Verarbeitungööl (Sunpar 150™) und 3,5 Gewichtsteile Wachs (Sunolite™).

**[0081]** Das lineare Harz I wurde unter dem Handelsnamen D008M™ (Aristech Chemical Corp.) erhalten und war dadurch gekennzeichnet, dass es ein MFR von etwa 0,8 dg/min, ein  $M_n$  von etwa 88 000, ein  $M_w$  von etwa 364 000, ein  $M_w/M_n$  von etwa 4,13 und eine Schmelztemperatur von etwa 167 °C hatte. Das lineare Harz II wurde unter dem Handelsnamen 51S07A™ (Equistar) erhalten und war dadurch gekennzeichnet, dass es ein MFR von etwa 0,7 dg/min, ein  $M_n$  von etwa 112 651, ein  $M_w$  von etwa 445 060, ein  $M_w/M_n$  von etwa 3,95 und eine Schmelztemperatur von etwa 168 °C hatte. Das lineare Harz III wurde unter dem Handelsnamen PP4782™ (Exxon) erhalten und war dadurch gekennzeichnet, dass es ein MFR von etwa 1,9 dg/min, ein  $M_n$  von etwa 108 691, ein  $M_w$  von etwa 387 924, ein  $M_w/M_n$  von etwa 3,57 und eine Schmelztemperatur von etwa 168 °C hatte.

**[0082]** Der Kautschuk, der LCB-Kunststoff oder der lineare Thermoplast und andere Additive wurden in einem großtechnischen Mischer mit hoher Scherung bei einer Temperatur von etwa 120 °C bis etwa 190 °C vermischt, wie in US-A-4,594,390 beschrieben ist.

**[0083]** Die Spannung bei einer Dehnung von 100 %, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung wurden gemäß ASTM D-412 bei 23 °C unter Verwendung einer Instron-Testmaschine bestimmt. Der Gewichtszuwachs wurde gemäß ASTM D-471 nach 24 Stunden bei 125 °C bestimmt. Der Zugverformungsrest wurde gemäß ASTM D-142 bestimmt, der Druckverformungsrest wurde bei einer Kompression von 25 % gemäß ASTM D-395 bestimmt und die Zähigkeit wurde gemäß ASTM D-1292 bestimmt. Die ACR-Viskosität, die ein Maß der Scherviskosität eines thermoplastischen Vulkanisats bei einer feststehenden Scherspannung ist, wurde unter Verwendung eines automatischen Kapillarrheometers, das mit einem L/D-Verhältnis von 33/1, einer Öffnung eines Durchmesser von 0,031 versehen war, bei 204 °C und 118 kPa gemessen. Die Shore-Härte wurde gemäß ASTM D-2240 bestimmt. Die extensionale Viskosität wurde aus Messungen der Schmelzfestigkeit bestimmt, wobei man ein Rhestens Instrument von Goettfert Company, Deutschland verwendete.

**[0084]** Die Extrusionsoberflächen-Rauigkeit wurde gemessen, wie in Chemical Surface Treatments of Natural Rubber And EPDM Thermoplastic Elastomers: Effects on Friction and Adhesion, Rubber Chemistry and Technology, Band 67, Nr. 4 (1994) beschrieben wird. Spiralfloss-Messungen wurden wie folgt durchgeführt. Eine Probe eines trockenen thermoplastischen Vulkanisats wird in den Trichter einer Spritzgussmaschine einer Größe von 136 Tonnen (Newbury H6-150ARS) gegeben, die Folgendes aufweist: einen Schneckendurchmesser von 45 mm, ein Verhältnis von Schneckenlänge/durchmesser von 16:1 bis 20:1, ein Verdichtungsverhältnis von 2,5:1, einen maximalen Einspritzdruck von 10,0 MPa (1950 psi) und ein Zeitschaltgerät des anfänglichen Einspritzens, das auf 0,01 Sekunden genau eingestellt werden kann. An der Spritzgussmaschine ist eine Spiralflossform mit einem einzigen Hohlraum befestigt (Master Unit Die 84/90-001), die mit einer Form-Temperatursteuerungsvorrichtung versehen ist. Die Heizzonen der Spritzgussmaschine sind so eingestellt, dass eine tatsächliche Schmelztemperatur von etwa 195°C erreicht wird, die Zeitschaltgeräte sowohl des anfänglichen Einspritzens als auch des gesamten Einspritzens sind auf 3 Sekunden eingestellt, und das Zeitschaltgerät der Härtung ist auf 25 – 30 Sekunden eingestellt. Andere Schmelztemperaturen können in Abhängigkeit vom Material ausgewählt werden. Der Einspritzdruck wird gemäß der erwünschten Messung eingestellt, z.B. auf 3,1 MPa, 6,6 MPa und 10,0 MPa (450 psi, 950 psi und 1450 psi). 15 Übergangsschüsse werden in die Spiralflossform mit einem einzigen Hohlraum formgepresst, und bei 5 Proben werden die Fließlänge und die Hohlraumdrücke aufgezeichnet.

**[0085]** Die Menge an linearem thermoplastischen Harz oder LCB-Kunststoffharz, die in jedem Beispiel verwendet wurde, ist zusammen mit den Ergebnissen der physikalischen Tests jeder Probe in der Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9
linearer Kunststoff I	41	-	-	-	-	10	20	-	-
linearer Kunststoff II	-	41	-	-	-	-	-	-	-
linearer Kunststoff III	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff I	-	-	41	-	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff II	-	-	-	41	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff III	-	-	-	-	41	31	21	-	-
LCB-Kunststoff IV	-	-	-	-	-	-	-	41	-
LCB-Kunststoff V	-	-	-	-	-	-	-	-	41
Shore-A-Härte	66	65	54	54	57	60	55	56	
Shore-D-Härte	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zugfestigkeit (MPa)	6,55	5,74	4,53	4,5	3,28	3,49	5,25	3,43	3,55
Bruchdehnung (%)	465	342	293	287	239	250	382	273	377
M100 (MPa)	0,016	0,018	0,013	0,013	0,013	0,013	0,014	0,013	0,013
% Gewichtszunahme	101	90	116	118	131	121	121	119	115
ACR-Viskosität bei 204 °C (10 <sup>-1</sup> Pa·s (Poise))	367	242	9089	10580	9009	1234	818	5733	1200
extensionale Viskosität bei 190 °C (MPa)	0,0606	0,111	fällt heraus	fällt heraus	0,12	0,145	0,097	0,114	0,0884
ESR (Ra)	117	71	497	297	>400	163	129	329	198
Spiralfluss (Ins.) cm bei 204 °C bei 950 MPa (inch bei 400 °F bei 950 MPa)	71,3 (28,1)	69,6 (27,4)	38,9 (15,3)	40,1 (15,8)	42,2 (16,6)	47,8 (18,8)	55,4 (21,8)	46,5 (18,3)	55,4 (21,8)
Zugverformungsrest bei 24 °C (%)	10	12,5	5	5	6	6	7,5	6	6
Druckverformungsrest (%) bei 70 °C bei 22 h	26	26	19	19	20	22	24	19	20
Druckverformungsrest (%) bei 100 °C bei 22 h	27	28	22	22	24	25	20	23	

Tabelle II (Fortsetzung)

Proben	10	11	12	13	14	15	16	17
linearer Kunststoff I	-	-	-	-	-	-	-	-
linearer Kunststoff II	-	50	-	-	-	229	-	-
linearer Kunststoff III	-	-	50	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff I	-	-	-	50	-	-	229	-
LCB-Kunststoff II	-	-	-	-	50	-	-	229
LCB-Kunststoff III	-	-	-	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff IV	51	-	-	-	-	-	-	-
LCB-Kunststoff V	-	-	-	-	-	-	-	-
Shore-A-Härte	66	67	70	59	59	-	-	-
Shore-D-Härte	-	-	-	-	-	-	43	42
Zugfestigkeit (MPa)	5,91	5,87	6,33	4,12	3,76	16,22	16,00	18,06
Bruchdehnung (%)	334	243	258	208	208	434	339	384
Modul bei 100 % (MPa)	2,61	3,11	2,83	2,56	2,45	9,94	10,72	11,49
% Gewichtszunahme	65	104	114,5	100,5	106,5	62	85	87
ACR-Viskosität bei 204 °C ( $10^7$ Pa·s (Poise))	146	985	485	2747	2159	2535	583	545
extensionale Viskosität bei 190 °C (MPa)	-	0,189	0,141	0,0825	-	-	-	-
ESR ( $R_a$ )	39	520	486	273	285	-	-	-
Spiralfluss (In.) cm bei 204 °C bei 950 MPa (inch bei 400 °F bei 950 MPa)	-	53,3 (21)	63,5 (25)	45,7 (18)	48,3 (19)	-	-	-
Zugverformungsrest bei 24 °C (%)	10	12,5	11,5	5	6	32	26	27
Druckverformungsrest (%) bei 70 °C bei 22 h	-	43	47	30	28	-	-	-
Druckverformungsrest (%) bei 100 °C bei 22 h	-	-	-	-	-	-	-	-

Proben 18 bis 23

**[0086]** In ähnlicher Weise wie bei den Proben 1 bis 13 wurden zusätzliche thermoplastische Vulkanisate mit linearen thermoplastischen Harzen oder Mischungen von linearen thermoplastischen Harzen und LCB-Kunststoffharzen hergestellt. LCB-Kunststoff IV – die Eigenschaften desselben sind nachstehend beschrieben – wurde unter dem Handelsnamen Profax™ SD613 (Montell) erhalten. Dieses Material war weiterhin durch eine Scherviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  und 180 °C von 20 kPa·s und eine extensionale Viskosität bei einer Dehnungsrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 180 °C von  $2 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 10 Sekunden und  $6 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 35 Sekunden gekennzeichnet. LCB-Kunststoff VII wurde unter dem Handelsnamen HMS 130D™ (Borealis) erhalten. Dieses Polymer war durch eine Scherviskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  und 180 °C von 4,5 kPa·s und eine extensionale Viskosität bei einer Dehnungsrate von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 180 °C von  $4 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 10 Sekunden und  $1 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 35 Sekunden gekenn-

zeichnet.

**[0087]** Die thermoplastischen Vulkanisate der Proben 18 bis 23 schlossen das Vermischen von Folgendem ein: 100 Gewichtsteile Terpolymer-Kautschuk, der unter dem Handelsnamen Vistalon™ (Exxon Mobil) erhalten wurde, variiierende Mengen an linearem thermoplastischen Harz oder Mischungen von linearem thermoplastischen Harz und LCB-Kunststoffharz, 4 Gewichtsteile phenolisches Harz (Schenectady International), 2 Gewichtsteile Zinkoxid, 1,5 Gewichtsteile Zinn(II)chlorid, 10 Gewichtsteile Ton (Icecap™) und 150 Gewichtsteile Verarbeitungsöl (Sunpar 150™). Das verwendete lineare thermoplastische Harz wurde unter dem Handelsnamen D008M (Aristech) erhalten und war dadurch gekennzeichnet, dass es ein MFR von etwa 0,8 dg/min, ein  $M_n$  von etwa 88 000, ein  $M_w$  von etwa 364 000, ein  $M_w/M_n$  von etwa 4,13 und eine Schmelztemperatur von etwa 161 °C hatte.

**[0088]** Die Menge an linearem thermoplastischen Harz und LCB-Kunststoffharz, die in jeder Probe verwendet wurde, ist zusammen mit den physikalischen Tests jeder Probe in der Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Proben	18	19	20	21	22	23
lineares thermoplastisches Harz	42	32	16	24	16	24
LCB-Kunststoffharz VI	-	-	16	8	-	-
LCB-Kunststoffharz VII	-	-	-	-	16	8
Shore-A-Härté	66	60	57	60	60	60
ACR-Viskosität ( $10^{-1}$ Pa·s (Poise))	353	310	382	443	413	461
Zugfestigkeit (MPa)	6,9	5,6	6,14	5,7	4,57	5,18
Modul bei 100 % (MPa)	2,71	2,63	2,54	2,65	1,83	1,79
Bruchdehnung (%)	520	368	397	365	332	380
% Gewichtszunahme, 24 h bei 125 °C	116,7	82,5	89,5	87	73,5	87
extensionale Viskosität (kPa·s)	152	222	152	193	132	204
ESR (Ra)	66	60	72	61	61	77
Zugverformungsrest bei 24 °C	-	7,5	5	8,5	8,5	6

**[0089]** Die thermoplastischen Vulkanisate, die in den Proben 18 bis 23 hergestellt wurden, wurden zu Profilen verschäumt. Dies erreichte man unter Verwendung eines 6-Zonen-Einschneckenextruders mit einem Durchmesser von 60 mm, der ein L/D von 30:1 aufweist. Das thermoplastische Vulkanisat wurde mit einer Rate von

etwa 15 – 40 kg/h in Verbindung mit etwa 90 ml bis etwa 500 ml Verschäumungsmittel/Stunde zugefügt, wobei das Verschäumungsmittel zwischen den Zonen 4 und 5 eingespritzt wurde. Am Ausgangsende des Extruders wurde das Extrudat durch eine Düse mit Birnenprofil mit einer Wanddicke von 1 mm freigesetzt. Ein Druck von wenigstens 2,5 MPa wurde am Düsenkopf erfahren, und das Verschäumungsmittel (Wasser) wurde mit etwa 14 – 20 MPa eingespritzt. Das chemische Verschäumungsmittel – falls es verwendet wurde – wurde das unter dem Handelsnamen Hydrocerol<sup>TM</sup> (Clariant, Charlotte, North Carolina) erhalten. Jede Temperaturzone wurde auf eine Temperatur zwischen etwa 160 °C und etwa 200 °C eingestellt.

**[0090]** Die extrudierten zellförmigen Profile wurden physikalischen Tests unterzogen. Das spezifische Gewicht wurde gemäß der Methode von Archimedes bestimmt, die Extrusions-Oberflächenrauigkeit (Ra) wurde bestimmt, wie oben beschrieben wurde, die Wasserabsorption wurde gemäß ASTM D1056 bestimmt, der Druckverformungsrest wurde unter Verwendung einer Testmethode, die derjenigen von ASTM D 395-89 ähnlich ist, nach 22 Stunden bei 100 °C bestimmt, und die Druckbelastung unter Durchbiegen wurde wie folgt bestimmt. Eine Probe einer Größe von 100 mm wird bei Raumtemperatur dreimal gleichmäßig auf 40 % ihrer Höhe zusammengepresst, und die dritte Kraftmessung wird als die Druckbelastung unter Durchbiegen angegeben. Die Ergebnisse der physikalischen Tests sind in der Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle IV

Proben	18	19	20	21	22	23
spezifisches Gewicht des Schaums (1,1 Gew.-% H <sub>2</sub> O)	-	0,48	0,56	0,48	0,57	0,51
spezifisches Gewicht des Schaums (1,4 Gew.-% H <sub>2</sub> O)	0,45	0,4	0,51	0,45	0,46	0,43
ESR (Ra) in µm	9,1	8,5	9,3	8,8	9,3	8,6
atmosphärische Wasserabsorption (Gew.-%)	-	6,1	3,8	5,4	4,4	6,0
Wasserabsorption im Vakuum (Gew.-%)	-	31,4	18,9	31,7	26,8	40,3
Druckverformungsrest, 22 h bei 100°C (%) und 40 % Kompression	52	38,6	34	32,8	35	35,5
Druckbelastung unter Durchbiegen (kgf/100 mm)	0,77	0,44	0,75	0,36	0,42	0,36

## Patentansprüche

1. Thermoplastisches Vulkanisat, das durch ein Verfahren hergestellt wird, welches die folgenden Schritte umfasst:

das dynamische Vulkanisieren eines vulkanisierbaren Kautschuks innerhalb einer Mischung, die den Kautschuk und ein langkettiges, verzweigtes thermoplastisches Harz einschließt, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz (i) ein C<sub>3-6</sub>-α-Olefin-Polymer, (ii) ein Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens oder (iii) eine Mischung derselben ist, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz **durch gekennzeichnet** ist, dass es ein Massenmittel der Molmasse von 100 000 bis 600 000, ein Zahlenmittel der Molmasse von 40 000 bis 200 000, ein z-Mittel der Molmasse von 400 000 bis 2 000 000, ein <g'><sub>vis</sub> von 0,2 bis 0,95 und einen Schmelzindex von 0,3 bis 30 dg/min aufweist.

2. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei die Mischung 15 bis 90 Gew.-% des Kautschuks und 10 bis 85 Gew.-% des langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzes einschließt.

3. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Schmelztemperatur von 140 °C bis 170 °C, eine Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 10 °C und eine Kristallisationstemperatur von 90 °C bis 140 °C aufweist.

4. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei <g'><sub>vis</sub> 0,3 bis 0,9 ist.

5. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz ein Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens ist, und das Copolymer 0,005 – 2,0 Mol-% polymere Einheiten enthält, die sich von Dienen ableiten.
6. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 5, wobei das Copolymer 0,01 – 1,0 Mol-% polymere Einheiten enthält, die sich von Dienen ableiten.
7. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei das α-Olefin-Polymer Polypropylen ist, und das Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens ein Copolymer von Propylen und 1,9-Decadien oder von Propylen und 1,7-Octadien ist.
8. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei in dem Schritt der dynamischen Vulkanisation des vulkanisierbaren Kautschuks ein Härtungsmittel verwendet wird, das ein Phenolharz oder ein siliciumhaltiges Härtungsmittel ist.
9. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 1, wobei der Kautschuk ein kautschukartiges Copolymer ist, das ein Terpolymer von Ethylen, Propylen und einem Dien ist.
10. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 9, wobei das Dien 5-Ethyldien-2-norbornen ist.
11. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 9, wobei das Dien 5-Vinyl-2-norbornen ist, und das Terpolymer 0,2 bis 5 Mol-% polymere Einheiten einschließt, die sich von 5-Vinyl-2-norbornen ableiten.
12. Thermoplastisches Vulkanisat gemäß Anspruch 11, wobei in dem Schritt der dynamischen Vulkanisation ein Peroxid-Härtungsmittel verwendet wird.
13. Schaumprofil, das durch ein Verfahren hergestellt wird, welches die folgenden Schritte umfasst: das Verschäumen eines thermoplastischen Vulkanisats, wobei das thermoplastische Vulkanisat durch ein Verfahren hergestellt wird, das den Schritt der dynamischen Vulkanisation eines Kautschuks innerhalb einer Mischung umfasst, die 15 – 90 Gew.-% des Kautschuks und 10 – 85 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente einschließt, wobei die thermoplastische Komponente 5 – 75 Gew.-% eines langkettigen, verzweigten thermoplastischen Harzes und 95 – 25 Gew.-% eines linearen thermoplastischen Harzes einschließt, das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz (i) ein C<sub>3-6</sub>-α-Olefin-Polymer, (ii) ein Copolymer eines C<sub>3-6</sub>-α-Olefins und eines α,ω-Olefin-Diens oder (iii) eine Mischung derselben ist, wobei das langkettige, verzweigte thermoplastische Harz dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein Massenmittel der Molmasse von 100 000 bis 600 000, ein Zahlenmittel der Molmasse von 40 000 bis 200 000 und ein z-Mittel der Molmasse von 400 000 bis 2 000 000, ein <g'><sub>vis</sub> von 0,2 bis 0,95 und einen Schmelzindex von 0,3 bis 30 dg/min aufweist.
14. Profil gemäß Anspruch 13, das ein wetterfestes Dichtungsmittel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen