

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 831 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 77/00
C 08 L 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

11 der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 327 447 6	(22)	10.04.89	(44)	24.10.90
(31)	179816	(32)	11.04.88	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Patel, Raman, US
(73) MONSANTO COMPANY, 800 North Lindbergh Boulevard St. Louis, Missouri 63167/USA, US
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Thermoplastische Elastomerzusammensetzungen

(55) thermoplastische Elastomerzusammensetzung; Mischung; Polyamidharz; Akrylatkautschuk; Vulkanisation; niedrige Ölquellung

(57) Thermoplastische Elastomerzusammensetzungen enthalten eine Mischung aus einem gegebenenfalls thermoplastischen Polyamidharz und einem konvalent vernetztem Akrylatkautschuk oder einem konvalent vernetzten, säurehaltigen Akrylester/Olefin-Kopolymerkautschuk. Solche Zusammensetzungen können mittels dynamischer Vulkanisation des Kautschuks in Beimischung mit dem Polyamid hergestellt werden und können eine hohe Wärmedimensionsstabilität zeigen.

Patentansprüche:

1. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus einem gegebenenfalls thermoplastischen Polyamidharz und einem kovalent vernetzten Akrylatkautschuk oder einem kovalent vernetzten, säurehaltigen Akrylester/Olefin-Kopolymerkautschuk enthält.
2. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus einem thermoplastischen Polyamidharz und einem kovalent vernetztem Akrylatkautschuk enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid NYLON 6, NYLON 6,6 oder deren Mischung oder Kopolymer enthält.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als ungefähr 50% des Kautschuks extrahierbar sind.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kautschuk um einen Polyakrylatkautschuk mit Säure-, Hydroxy- oder Epoxygruppen als Vernetzungsstellen handelt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid NYLON 6, NYLON 6,6 oder deren Mischung oder Kopolymer enthält.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 50% des Kautschuks extrahierbar ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Akrylatkautschuk um einen Olefin/Akrylester-Kopolymerkautschuk handelt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid NYLON 6, NYLON 6,6 oder deren Mischung oder Kopolymer enthält.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 50% des Kautschuks extrahierbar ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk ungefähr 0,1-25 Mol-% Karboxylsäure enthält.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopolymer-Kautschuk kovalent durch ein Polyamin vernetzt wird.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk ein Kopolymer von Ethen, Alkylakrylat und ungesättigter Karboxylsäure enthält.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung etwa 10 bis 60 Teile des Polyamids pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthält.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung weniger als ungefähr 55 Teile Polyamid pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthält.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie Festfüllstoff etwa bis zu den Teilen (Masse) des Polyamids enthält.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie Weichmacher bis etwa zu den Teilen (Masse) der Zusammensetzung enthält.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr 30% des Kautschuks extrahierbar ist.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 20% des Kautschuks extrahierbar ist.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus einem Polyamidharz und einem kovalent vernetzten, säurehaltigen Akrylester/Olefin-Kopolymerkautschuk enthält.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk kovalent durch ein Polyamin vernetzt ist.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid NYLON 6,6 enthält.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk etwa 0,1-25 Mol-% Karboxylsäure enthält.
24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk ein Kopolymer aus Ethen, Alkylakrylat und ungesättigter Karboxylsäure enthält.

25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als ungefähr 30% des Kautschuks extrahierbar ist.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung ungefähr 10-60 Teile Polyamid pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthält.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid NYLON 6 enthält.
28. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk ungefähr 0,1-25 Mol-% Karboxylsäure enthält.
29. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk ein Kopolymer aus Ethylen, Alkylakrylat und ungesättigter Karboxylsäure enthält.
30. Zusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als ungefähr 30% des Kautschuks extrahierbar sind.
31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung ungefähr 10-60 Teile Polyamid pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, die eine geringe Lösungsmittelquellung bei hohen Temperaturen aufweisen. Insbesondere betrifft sie thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, die Polyamid und vernetzten Akrylester-Kopolymer-Kautschuk enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wenn nicht anders vermerkt, sind sämtliche hier angegebenen Temperaturen in Grad Celsius.

Thermoplaste sind Zusammensetzungen, die bei Temperaturen über ihrem Schmelz- oder Erweichungspunkt formgepreßt oder anderweitig geformt und nachverarbeitet werden können. Thermoplastische Elastomere sind Materialien, die sowohl thermoplastische als auch elastomere Eigenschaften besitzen, das heißt, die Materialien können als Thermoplaste verarbeitet werden, haben aber den Elastomeren eigene physikalische Eigenschaften. Geformte Artikel können aus thermoplastischen Elastomeren mittels Extrudierens, Spritzgießens oder Formpressens hergestellt werden, ohne die bei konventionellen Vulkanisaten notwendige, zeitaufwendige Vulkanisationsstufe. Die Eliminierung der erforderlichen Zeit zur Beeinflussung der Vulkanisation bietet signifikante Vorteile bei der Herstellung. Weiterhin können thermoplastische Elastomere wiederverarbeitet werden, ohne die Notwendigkeit einer Regenerierung, und außerdem lassen sich viele thermoplastische Elastomere thermisch schweißen.

Nichtpolare Kautschuke, z. B. Polybutadien, statistische, Pfropf- und Blockkopolymere von Styren und Butadien, EPDM-Kautschuk/1¹, Natur-Kautschuk, Polyisopren u. ä. sind problemlos mit nichtpolaren Thermoplasten mischbar, z. B. Polypropylen, Polyethylen und Polystyren. Nichtpolare, hoch ungesättigte Kautschuke werden im allgemeinen bei Temperaturen über etwa 125 Grad nicht eingesetzt; außerdem haben nichtpolare Thermoplaste niedrige Schmelzpunkte, z. B. etwa 120 Grad für kristallines Polyethylen, etwa 170 Grad für kristallines Polypropylen und ungefähr 105 Grad für Polystyren. Thermoplastische Elastomere auf Basis nichtpolarer, ungesättigter Kautschuke und Thermoplaste enthalten generell Stabilisatoren zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften für Hochtemperatur-Einsatzgebiete. Beispielsweise werden bekannte thermoplastische Elastomere, wie z. B. in U. S. Ps. 4.104.210, 4.130.535 und 4.311.628 dargelegt, die auf Mischungen von Dien- oder EPDM-Kautschuk und Polyolefinen basieren, allgemein bei Temperaturen unter etwa 120 Grad eingesetzt.

Nichtpolare Kautschuke werden allgemein verwendet bei Einsatzgebieten, die keine ausgedehnte Exposition gegenüber lösungsmittelähnlichen Medien, z. E. Kraftfahrzeug-Getriebeflüssigkeit, Motoröl, Frostschutzmittel usw. aufweisen, um eine Quellung und die sich möglicherweise ergebende Verringerung der Leistungseigenschaften zu vermeiden. Eine Beständigkeit gegenüber einer solchen Quellung, insbesondere bei Anwendungstemperaturen unter etwa 125 Grad kann man durch Einsatz von polaren Kautschuken, z. B. Nitrilkautschuk, Chlorpolyethylenkautschuk, Neopren u. ä. erreichen. Da polare Kautschuke nicht generell mit nichtpolaren thermoplastischen Polymeren, z. B. Polypropylen mischbar sind, ist es im allgemeinen notwendig, eine Kompatibilisation zu schaffen. Man beachte z. B. U. S. P. 4.555.546, in dem Mischungen von Polyolefinen, vulkanisierten Akrylester-Kopolymerkautschuk und Pfropfkopolymer dargelegt werden, die polyolefin- und kautschukkompatibilisierende Segmente haben.

Alternativ können, wie in U. S. P. 4.141.863 offenbart, polare Kautschuke mit polaren Thermoplasten gemischt werden, z. B. Polyamide, Polyester, Polyarylate, Polykarbonate usw. Viele wünschenswertere thermoplastische Polymere schmelzen bei hoher Temperatur, z. B. schmilzt Nylon 6 bei ungefähr 225 Grad. Da viele bevorzugte polare Kautschuke zum Zersetzen neigen können, wenn sie über längere Perioden mit polaren Thermoplasten bei hoher Schmelztemperatur schmelzgemischt werden, können sich thermoplastische Elastomerzusammensetzungen ergeben, die keine optimalen Eigenschaften aufweisen. Glücklicherweise sind bestimmte polare Akrylatkautschuke außergewöhnlich wärmebeständig und können in Mischungen mit Thermoplasten von Nutzen sein. Solche Kautschuke umfassen Akrylester-Kopolymerkautschuke einschließlich Ethylen/Alkylakrylatester-Kopolymerkautschuke und deren funktionsfähige, z. B. säuremodifizierte, Derivate. Man beachte beispielsweise US-PS 4.310.638, 4.327.199 und 4.473.683, in den Mischungen polarer thermoplastischer Polymerer dargelegt

¹ AdÜ.: EPDM = Ethylen-Fropylenkautschuk

werden, z. B. Polyamide, Polyester bzw. Styrenpolymere mit säurehaltigem Akrylester-Kopolymerkautschuk, der neutralisiert ist, das heißt ionisch mit Magnesium oder Zinkoxid vernetzt. Während solche Mischungen eine erhöhte Wärmebeständigkeit zeigen, sind sie gegenüber Lösungsmittelquellung empfindlich, besonders bei höheren Temperaturen, bei denen die ionische Vernetzungsbindung labil wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Vorliegende Erfindung liefert thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, die Mischungen von gegebenenfalls thermoplastischem Polyamidharz und kovalent vernetzten Akrylatkautschuk oder einem kovalent vernetzten, säurehaltigen Akrylester/Olefin-Kopolymerkautschuk enthalten. Mischungen von Polyamidharz und kovalent vernetztem Akrylatkautschuk haben vorzugsweise ein Massenverhältnis von Kautschuk zu Polyamid von ungefähr 9:1 bis etwa 4:6. Derartige thermoplastische Elastomerzusammensetzungen zeigen eine ausgezeichnete Dimensionsstabilität bei hoher Temperatur und eine außergewöhnliche Beständigkeit gegen Lösungsmittelquellung. In bevorzugten Ausführungsarten ist ein solcher Kautschuk vorteilhafterweise ein funktionsfähiger Olefin/Akrylester-Kopolymer-Kautschuk, der chemisch vulkanisiert ist, das heißt, durch ein polyfunktionelles, kovalentes Vernetzungsmittel. In bevorzugten Ausführungsarten ist das Polyamid vorteilhaft ein Polykaprolaktam (NYLON 6), Polyhexamethylenadipamid (NYLON 66), oder besteht aus deren Mischungen oder Kopolymeren. Der hier gebrauchte Begriff „Elastomer“ bezieht sich auf thermoplastische Zusammensetzungen, die eine kautschukähnliche Elastizität zeigen, das heißt, die einen Dehnungsrest unter etwa 60%, vorzugsweise unter 50% haben.

Polyamidharz

Geeignetes thermoplastisches Polyamidharz enthält kristalline oder amorphe Festpolymere mit hoher relativer Molekülmasse einschließlich Homopolymere, Kopolymere und Terpolymere mit nachvulkanisierbaren Amideinheiten innerhalb der Polymerkette. Sowohl faserbildendes als auch spritzfähiges Nylon sind geeignete Polyamidharze. Kommerziell verfügbares Nylon mit einem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt über 100 Grad kann vorteilhaft bei der praktischen Anwendung dieser Erfindung verwendet werden. Solches Nylon mit einem Erweichungs- oder Schmelzpunkt zwischen 160 Grad und 280 Grad wird bevorzugt. Beispiele geeigneter Polyamide sind Polylaktame, z. B. NYLON 6, Polypropiolaktam (NYLON 3), Polyantholaktam (NYLON 7), Polykapryllaktam (NYLON 8), Polylauryllaktam (NYLON 12) u. ä.; Homopolymere von Aminosäuren, z. B. Polyamino-Undekansäure (NYLON 11); Polypyrrolidinon (NYLON 4); Kopolyamide der Dicarboxylsäure und Diamin, z. B. NYLON 6,6, Polytetramethylenadipamid (NYLON 4,6), Polytetramethylenoxalamid (NYLON 4,2), Polyhexamethylenazelaamid (NYLON 6,9), Polyhexamethylensebacaamid (NYLON 6,10), Polyhexamethylenisophthalamid (NYLON 6,1), Polyhexamethylendeodekandicarbonsäure (NYLON 6,12) u. ä.; aromatische und partiell aromatische Polyamide; Kopolyamide, z. B. Kaprolaktam und Hexamethylenadipamide (NYLON 6/6,6) oder ein Terpolyamid, z. B. NYLON 6/6,6/6,10; Blockkopolymere z. B. Polyester Polyamide oder deren Mischungen. Weitere Beispiele geeigneter Polyamide werden in der Enzyklopädie of Polymer Science und Technology, 2. Aufgabe, Band 11, Seiten 315-476 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Bevorzugte in dieser Erfindung verwendete Polyamide sind NYLON 6, NYLON 11, NYLON 12, NYLON 6,6, NYLON 6,9, NYLON 6,10 und NYLON 6/6,6.

Akrylatkautschuk

Akrylatkautschuke, die vorteilhaft in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen verwendet werden, enthalten vulkanisierbare, d. h. vernetzbare Akrylatkautschuke, z. B. Polyakrylatkautschuke, Akrylester-Kopolymerkautschuk u. ä. Geeignete Polyakrylatkautschuke sind in Rubber World Blue Book, 1987 Edition, auf den Seiten 393-394 beschrieben. Sie können als Vernetzungsstellen funktionelle Gruppen haben, z. B. Säure-, Hydroxy-, Epoxy- oder andere funktionellen Gruppen, alternativ können Säuregruppen-Vernetzungsstellen im Kautschuk erzeugt werden, z. B. durch partielle Hydrolyse von Estergruppen. In vielen Ausführungsarten werden Olefin/Akrylester-Kopolymerkautschuke bevorzugt. Solche Kautschuke können Kopolymere sein, die durch Polymerisieren von mindestens einem Alpha-Olefin mit mindestens einem C₁-C₁₈ Alkyl (meth)Akrylat und wahlweise einem geringen Anteil eines ungesättigten funktionsfähigen Monomers, das Vernetzungsstellen bilden kann, hergestellt werden. Ein solches funktionsfähiges Monomer kann Säure-, Hydroxy-, Epoxy-, Isozyanat-, Amin-, Oxazolin-, Dien- oder andere reaktive Gruppen enthalten. Bei Fehlen eines solchen funktionsfähigen Monomers können Vernetzungsstellen erzeugt werden, z. B. durch partielle Hydrolyse von Estergruppen des Kautschuks. Geeignete Alpha-Olefine für die Polymerisation solcher Kopolymer-Kautschuke enthalten Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobutylen, Pentene, Heptene, Oktene u. ä. oder deren Mischungen. C₁-C₄ Alpha-Olefine werden bevorzugt, und Ethylen wird oft am meisten bevorzugt. Geeignete Alkyl(meth)Akrylate zur Kopolymerisation mit dem Alken beinhalten Methylakrylat, Ethylakrylat, t-Butylakrylat, n-Butylakrylat, 2-Ethylhexyl-Akrylat, Methylmethakrylat, Ethylmethakrylat, n-Butylmethakrylat u. ä. oder deren Mischungen. C₁-C₁₂ Alkyl(meth)Akrylate werden oft bevorzugt, und C₁-C₄ Alkyl(meth)Akrylate werden am meisten bevorzugt. In vielen Fällen enthält ein bevorzugter Olefin/Akrylester-Kopolymerkautschuk ungesättigte Carboxylsäure Monomereinheiten, das heißt, abgeleitet von der (Meth)Akrylsäure oder der Maleinsäure, Anhydrideinheiten, z. B. abgeleitet vom Maleinanhydrid oder partielle Estereinheiten, z. B. abgeleitet vom Monoethylmaleat. In vielen Fällen ist ein bevorzugter Olefin/Akrylester-Kopolymerkautschuk ein Terpolymer aus Ethylen, C₁-C₄ Alkylakrylat und einer Säuremonomereinheit; in noch bevorzugter Weise enthält ein solches Terpolymer mindestens etwa 30 Mol-% Ethylen, ungefähr 10 bis 69,5 Mol-% Methylakrylat und etwa 0,5 bis 10 Mol-% Monoethylmaleat. In allen Fällen wird bevorzugt, daß der Akrylatkautschuk im wesentlichen nichtkristallin ist und eine Glasumwandlungstemperatur (T_g) unter Raumtemperatur, das heißt, unter etwa 23 Grad hat.

Vernetzungsmittel

Bei den erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen verwendete Vernetzungsmittel sind polyfunktionelle, das heißt mindestens difunktionelle Verbindungen, die ausgewählt wurden, um Akrylatkautschuk zu vulkanisieren, das heißt den Kautschuk durch kovalente Bindung mit den reaktiven funktionellen Kautschukgruppen zu vernetzen. Wenn der Kautschuk funktionelle Karboxygruppen hat, z. B. abgeleitet von Akryl- oder Maleinsäureeinheiten, ist das Vernetzungsmittel vorteilhafterweise eine Verbindung mit einer Hydroxy-, Amin-, Isozyanat-, Epoxy- oder anderen sauren funktionellen Gruppe. Wirkungsvolle Vernetzungsmittel beinhalten Diole, z. B. Bisphenol-A, Polyole, z. B. Pentaerythritol, Amine, z. B. Methylendianilin, Diphenylguanidin u. ä., Isozyanate z. B. Toluen-Diisocyanat und Isozyanatbegrenztes Polyester-Vorpolymer, Epoxide z. B. Diglycidylether von Bisphenol-A und Verbindungen, die mehr als einen Typ einer reaktiven sauren funktionellen Gruppe enthalten, z. B. Trishydroxymethylaminomethan.

Weitere kovalente Vernetzungsmittel beinhalten organische Ligamentkomplexmetalle, z. B. Neoalkoxy Tri(N-ethylaminoethylamino)Titanit. Bevorzugte Netzmittel, z. B. Amine, stehen nicht in starkem Maße mit dem Polyamidharz in Wechselwirkung. Im allgemeinen überschreitet der Vernetzungsmittelanteil nicht etwa 15 Ma.-% des Akrylatkautschuks in Abhängigkeit von der relativen Molekülmasse des Kautschuks und des Vernetzungsmittels. Bevorzugte Vernetzungsmittelanteile werden einfach durch Routineuntersuchung bestimmt, um die gewünschten Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen zu optimieren. Bei Vernetzungsmitteln, z. B. Isozyanaten und Epoxidharzen, die mit dem Polyamidharz in Wechselwirkung stehen können, ist es allgemein vorteilhaft, niedrige Vernetzungsmittelanteile zu verwenden, um eine übermäßige Vernetzung des Polyamidharzes zu vermeiden. Der Vernetzungsmittelanteil und der Vernetzungsgrad können als Anteil des Kautschuks charakterisiert werden, der aus einer thermoplastischen Elastomerzusammensetzung extrahierbar ist. Der hier gebrauchte Begriff „extrahierbar“ bezieht sich auf Kautschuk, der aus thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen extrahierbar ist, die eine Mischung eines thermoplastischen Polyamidharzes mit einem kovalent vernetzten Akrylatkautschuk enthalten. Kautschuk kann extrahierbar sein, z. B. infolge eines niedrigen Vernetzungsmittelniveaus und/oder weil er eine nichtvernetzbar Fraktion enthält. Extrahierbarer Kautschuk wird einfach bestimmt durch den Masseverlust von dünnen (ungefähr 0,2 mm) gepreßten Filmen der thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen nach Eintauchen für 48 Stunden in ein Lösungsmittel (23 Grad). Es wird ein solches Lösungsmittel gewählt, in dem der Kautschuk im wesentlichen löslich ist und in dem das Polyamid im wesentlichen unlöslich ist. Solche Lösungsmittel können Dichlormethan, Toluol, Tetrahydrofuran u. ä. umfassen. Einige bevorzugte thermoplastische Elastomerzusammensetzungen enthalten ausreichend Vernetzungsmittel, so daß nach dem Vernetzen, z. B. durch dynamische Vulkanisation, nicht mehr als etwa 50% Kautschuk extrahierbar ist. In anderen Zusammensetzungen werden wünschenswertere Eigenschaften erzielt, wenn nicht mehr als etwa 30% des Kautschuks extrahierbar ist. In noch anderen Zusammensetzungen werden wünschenswerte Eigenschaften erreicht, wenn nicht mehr als etwa 20% des Kautschuks extrahierbar ist.

Weichmacher

Unter bestimmten Aspekten dieser Erfindung enthalten thermoplastische Polymerzusammensetzungen auch einen Weichmacher, der den Bereich der Proportionen von Polyamid zu Kautschuk in der Zusammensetzung erweitert, während Elastomereigenschaften noch beibehalten werden. Beispielsweise kann ohne Weichmacher das Masseverhältnis von Kautschuk zu Polyamid generell nicht kleiner sein als ungefähr 4:6, ohne daß kautschukähnliche Elastizität verlorengeht, wohingegen mit Weichmacher die Masse an Polyamid erhöht werden kann. Außerdem kann unter bestimmten bevorzugten Aspekten dieser Erfindung die Einmischung von Weichmachern die Beständigkeit der Zusammensetzung gegenüber Ölquellung und ihre Wärmestabilität verbessern sowie die Hysterese, die Kosten und den Dehnungsrest verringern. Im allgemeinen liegt die Menge des Weichmachers – soweit vorhanden – zwischen etwa 10 und 50 Masseteilen der Zusammensetzung. Geeignete Weichmacher reagieren nicht mit dem Polyamidharz und beinhalten Phthalatester, z. B. Dizylohexylphthalat, Dimethylphthalat, Diäthylphthalat, Butylbenzylphthalat und Benzylphthalat; Phosphate z. B. Tributoxyethylphosphat, Trikresylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Isodezyldiphenylphosphat und Triphenylphosphat; Trimellitester, z. B. C₁-C₈ Alkyltrimellitat; Sulfonamide z. B. N-Zyclohexyl-p-Toluensulfonamid, N-Ethyl-o, p-Toluensulfonamid und -Toluensulfonamid und flüssige Oligomer-Weichmacher. Bevorzugte Weichmacher sind Flüssigkeiten mit niedriger Flüchtigkeit, um Emissionen von Weichmacher bei den allgemeinen Schmelztemperaturen von Polyamiden zu vermeiden. Die Trimellitate sind Beispiele für allgemein bevorzugte Weichmacher mit niedriger Flüchtigkeit.

Füllstoffe

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen können durch Zugabe von Füllstoffen, z. B. Ton, Silika, Talkum usw. modifiziert werden, die die Beständigkeit gegenüber Ölquellung verbessern. Solche Füllstoffe werden vorteilhaft in der Kautschukphase eingemischt, speziell wenn das Polyamid hochkristallin ist, um zu vermeiden, daß der Zusammensetzung eine unzulässige Steifigkeit verliehen wird. Andere Zusatzstoffe können solche einschließen, die allgemein bei der Mischung von Thermoplasten und Kautschukan verwendet werden, z. B. Ruß, Titandioxid, Pigmente, Zinkoxid, Stearinsäure, Beschleuniger, Stabilisatoren, Antizersetzungsmitel, Verarbeitungshilfsmittel, Vorvulkanisationsinhibitoren, feuerhemmende Mittel, Haftmittel u. ä. Eigenschaften können beeinflusst werden in Abhängigkeit davon, wenn der Füllstoff zugegeben wird, z. B. vor oder nach der Vulkanisation des Akrylatkautschuks. Ruß, der die Reißfestigkeit verbessern kann, wird vorteilhaft vor der dynamischen Vulkanisation zugegeben, z. B. in einer Masterbatch mit dem Akrylatkautschuk. Stabilisatoren werden oft vorteilhaft nach der dynamischen Vulkanisation zugegeben, um eine niedrige Ölquellung zu erhalten. Vorteilhafte Mengen und Zugabemethoden von Füllstoffen, z. B. bis zu ungefähr der Masseteile Kautschuk und Polyamid sowie andere Zusatzstoffe kann man einfach durch Routineuntersuchung durch einen Fachmann der Mischtechnik mit Hilfe der erläuternden Hinweise in folgenden Beispielen ermitteln.

Herstellung der thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen

Oft werden vulkanisierbare Kautschuke, obwohl sie im unvulkanisierten Zustand thermoplastisch sind, als hitzehärtbare Plaste einklassifiziert, weil sie zu einem nichtverarbeitbaren Zustand gehärtet werden können. Die erfindungsgemäßen verbesserten thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen sind als Thermoplaste verarbeitbar und werden vorzugsweise aus Mischungen von Polyamidharz und vulkanisierbarem Akrylatkautschuk hergestellt, die unter Zeit- und Temperaturbedingungen zur Vernetzung des Kautschuks behandelt werden. Gleichzeitig erzeugt das Mastizieren und Vulkanisieren solcher Mischungen vorteilhafterweise die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und vermeidet die Erzeugung von hitzehärtbaren Plasten. Somit werden die thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen dieser Erfindung vorzugsweise durch Mischen eines Gemischs aus vulkanisierbarem Akrylatkautschuk und eines Polyamidharzes bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes unter Zugabe von Vernetzungsmitteln während der kontinuierlichen Mastifizierung der Mischung bei einer Temperatur hergestellt, die ausreicht, um die Vernetzungsbildung unter Verwendung konventioneller Mastifizierungsausrüstung, z. B. einer Kautschukmühle, eines Brabender-Mischers, eines Banbury-Mischers oder eines Mischextruders, z. B. eines kontinuierlichen Doppelschnecken-Mischextruders zu beeinflussen. Das Polyamidharz und der vulkanisierbare Kautschuk werden bei einer Temperatur gemischt, die ausreicht, um das Harz zu erweichen oder allgemein bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes. In vielen Fällen wird das Vernetzungsmittel zugegeben, nachdem das geschmolzene Polyamidharz und der vulkanisierbare Kautschuk innig vermischt worden sind. In anderen Fällen, z. B. wenn ein spät oder verzögernd wirkendes Vulkanisierungsmittel verwendet wird, kann ein Vernetzungsmittel vor der innigen Schmelzmischung des Polyamidharzes und des Kautschuks zugegeben werden. Eine Erwärmung und Mastifizierung bei Vulkanisationstemperaturen sind im allgemeinen ausreichend, um die Vernetzungsbildung in einigen Minuten oder weniger zu vollenden. Werden kürzere Zeiten gewünscht, kann man höhere Temperaturen anwenden. Die Mastifikation wird vorzugsweise für eine kurze Zeit fortgesetzt, nachdem die Zusammensetzung die maximale Konsistenz erreicht hat, wie das durch das vom Mischer ausgeübte maximale Drehmoment angezeigt wird. Charakteristisch sind Mischzeiten von ungefähr 0,5 bis 30 Minuten ausreichend.

Ein geeigneter Temperaturbereich für die Vernetzungsbildung ist etwa zwischen dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes und der Vernetzungstemperatur des Kautschuks, die im Bereich zwischen ungefähr 100 Grad bis 350 Grad liegt, wobei die Maximaltemperatur etwas in Abhängigkeit von den Komponenten Polyamid und Kautschuk, dem Vorhandensein von Antizerzeugungsmitteln und der Mischzeit schwankt. Meistens liegt der Bereich zwischen ungefähr 150 bis 300 Grad. Ein bevorzugter Bereich ist von ungefähr 180 bis 280 Grad. Um thermoplastische Zusammensetzungen zu erhalten, ist es wichtig, daß das Mischen ohne Unterbrechung verläuft, bis eine wesentliche Vernetzung eintritt. Wenn eine beträchtliche Vernetzung nach Beendigung des Mischens möglich ist, kann man eine unverarbeitbare hitzehärtbare Zusammensetzung bekommen. Einige einfache Experimente aus der Erfahrung der Praktiker dieser Technik unter Verwendung von verfügbaren Polyamidharzen, vulkanisierbaren Kautschuken und Vernetzungsmitteln reichen aus, um ihre Verwendbarkeit für die Herstellung der verbesserten Erzeugnisse dieser Erfindung zu bestimmen.

Es können andere Verfahren als die dynamische Vulkanisation von Mischungen aus Polyamid und Akrylatkautschuk zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen angewendet werden. Beispielsweise kann der Kautschuk in Abwesenheit des Polyamidharzes vollständig vulkanisiert sein, entweder dynamisch oder statisch, pulverisiert und mit dem Harz bei einer Temperatur über dem Schmelz- oder Erweichungspunkt des Polyamidharzes gemischt. Unter der Voraussetzung, daß die vernetzten Kautschukpartikel klein, das heißt nicht größer als ungefähr 50 Mikrometer (Mikron), gut dispergiert und in einer entsprechenden Konzentration sind, erhält man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Mischen von vernetzbarem Kautschuk mit Polyamidharz. Eine Mischung, die außerhalb der Erfindung ist, weil sie gering dispergierte oder zu große Kautschukpartikel enthält, kann mittels Kaltmahls feinzerkleinert werden, um die gewogene durchschnittliche Partikelgröße auf unter etwa 50 Mikron zu reduzieren, vorzugsweise auf etwa 20 Mikron, noch besser auf etwa unter 5 Mikron und sogar noch besser auf unter 5 Mikron. Nach ausreichender Feinzerkleinerung oder Pulverisation kann man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung erhalten. Häufig kann man eine Zusammensetzung geringer Dispersion oder mit einer zu hohen Partikelgröße eindeutig mit dem bloßen Auge sehen und in einer geformten Platte erkennen, insbesondere bei Fehlen von Pigmenten und Füllstoffen. Solche Zusammensetzungen liegen außerhalb des Bereichs dieser Erfindung.

Die Kennwerte thermoplastischer Elastomerzusammensetzungen, die vulkanisierten Akrylatkautschuk enthalten, hängen von den entsprechenden Proportionen von Kautschuk und Polyamid sowie davon ab, ob die Zusammensetzung statisch oder dynamisch vulkanisiert werden. Eine statische Vulkanisation kann hitzehärtbare Zusammensetzungen ergeben, wenn die Mischung mehr als 30 Teile vulkanisierten Akrylatkautschuk pro 100 Teile Masse Kautschuk und Polyamid enthält, wohingegen das dynamische Vulkanisieren von Mischungen, die sogar bis zu 90 Teile vulkanisierten Akrylatkautschuk pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthalten allgemein thermoplastische Zusammensetzungen ergeben. Wenn solche hohen Kautschukzusammensetzungen partiell vernetzt sind, können der Kautschuk und das Polyamid ko-kontinuierliche Phasen aufweisen. Im allgemeinen sind Zusammensetzungen, die ungefähr 40 Teile oder mehr vulkanisierten Akrylatkautschuk pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthalten, thermoplastisch und elastomer.

Außerdem können Zusammensetzungen ohne Weichmacher, die weniger als ungefähr 35 Teile vulkanisierten Akrylatkautschuk pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthalten, als widerstandsfähige Thermoplaste angesehen werden. Der Einfluß der entsprechenden Proportionen auf die Kennwerte von Mischungszusammensetzungen kann nicht genau definiert werden, da die Grenzen in Abhängigkeit von einer Anzahl Faktoren variieren, z. B. von der Art des Polyamids und des Akrylatkautschuks, vom Vorhandensein von Feststoffen, Weißmachern und anderen Zusatzstoffen und dem Vulkanisationsgrad des Kautschuks. Natürlich ist das so zu verstehen, daß die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Zugabe von Zusatzstoffen modifiziert werden können, die sich konventionell in der Mischung aus Polyamiden, Akrylatkautschuken und deren Gemischen befinden. Zusätzliche Informationen über die Mischungsherstellung und die dynamische Vulkanisation findet man in U.S.Ps. 4.104.210; 4.130.535 und 4.141.863, die alle durch Hinweise hier einbezogen sind.

Der hier gebrauchte Begriff „Mischung“ bedeutet ein Gemisch im Bereich von kleinen Partikeln von vernetztem Kautschuk, der gut in eine Polyamidmatrix dispergiert ist bis zu ko-kontinuierlichen Phasen von Polyamid und einem partiell vernetzten Kautschuk. Durch dynamische Vulkanisation hergestellte Zusammensetzungen, die eine Mischung von Polyamid, z. B. NYLON 6 und vulkanisierten Akrylatkautschuk, beispielsweise Akrylester-Kopolymer-Kautschuk in Form kleiner Partikel enthalten, die gänzlich im Polyamid dispergiert sind, werden bevorzugt. Besonders bevorzugt werden derartige Zusammensetzungen, die Kautschuk und Polyamid im Bereich von 20 bis 60 Teilen Polyamid pro 100 Teile Kautschuk und Polyamid enthalten, besser wenn weniger als 55 Teile Polyamid.

Man kann erfindungsgemäße thermoplastische Elastomerzusammensetzungen verwenden, um eine Vielzahl von formgepreßten, gespritzten oder gewalzten Artikeln herzustellen. Die Eigenschaften solcher Zusammensetzungen hängen von den Proportionen der Komponenten in einem weiten Bereich von Eigenschaften ab, die man einfach durch Variierung solcher Proportionen erhalten kann. Folgende Darstellung wird vorgelegt, um spezifische Ausführungsarten und Aspekte der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen zu veranschaulichen, das bedeutet aber keine Begrenzung des Umfangs der Erfindung. Die Festigkeitseigenschaften solcher Zusammensetzungen werden gemäß ASTM Verfahren D 638 bestimmt. Falls nicht anderweitig vermerkt, werden die Prüflinge in einem Festigkeitsprüfgerät bei 50,8 cm (20 Zoll) pro Minute bis zum Bruch gestreckt. Die Zugbelastung (UTS) ist die Reißfestigkeit bei Bruch, sie wird in Mega-Pascal (MPa)-Einheiten angegeben. Der Modul bei 100% Dehnung (M 100) und bei 300% Dehnung (M 300) werden in MPa angegeben. Die Bruchdehnung (UE) ist die Dehnung bei Bruch und wird in % der Ausgangslänge des Prüflings angegeben. Die Härte (H) wird als Shore A-Härte (A) oder Shore D-Härte (D) angegeben. Der Dehnungsrest (rS) ist die bleibende Dehnung, nachdem ein Prüfling gestreckt und 10 Minuten bei seiner doppelten Ursprungslänge gehalten wurde und sich dann zurückziehen konnte. TS wird bestimmt als die prozentuale Zunahme der Ursprungslänge je nach 10 Minuten Zurückziehung. Die Ölquellung (OS) wird gemäß ASTM Verfahren D471 bestimmt; OS ist die gemessene Zunahme der Prüflingsmasse nach Eintauchen in heißes Öl, ausgedrückt in % der Ursprungsmasse. Wenn nicht anderweitig angegeben, z. B. durch eine Temperatur in Klammern oder anders, wurden die Prüflinge für 70 Stunden in ASTM Referenzöl Nr. 3 bei 150 Grad getaucht. Der Kaltsprödigkeitswert (LTB) wird gemäß ASTM Verfahren D746 bestimmt, LTB ist die Temperatur, bei der der Prüfling durch Sprödigkeitsbruch nach Schlag bricht, angegeben in Grad Celsius.

In den folgenden Beispielen verwendete Materialien umfassen:

Polyamide:

- PA-1: Capron 8202NL NYLON 6 von Allied-Signal;
- PA-1C: Capron 8202C NYLON 6 von Allied-Signal;
- PA-2: Rilsan BMNO NYLON 11 von Rilsan Corp.;
- PA-3: Grilamid L20G NYLON 12 von Emser Industries;
- PA-4: Zytel 101 NYLON 6,6 von DuPont;
- PA-5: Vydyn 60H NYLON 6,9 von Monsanto;
- PA-6: NYLON 6/6,6 (mp: 213°)
- PA-7: Elvamide 8064 NYLON 6/6,6/6,10 von DuPont;
- PA-8: Zytel 109L NYLON polymer von DuPont und
- PA-9: Rilsan 6312 Nylon-Block-Kopolyester von Rilsan Corp.

Akrylatkautschuke:

- R-1: VAMAG-G unvermisches Terpolymer von ungefähr 73 Mol-% Ethylen, ungefähr 26 Mol-% Methylakrylat und etwa 1 Mol-% Karboxylsäure von DuPont;
- R-2: VAMAC-123 Masterbatch aus 100 Teilen VAMAC-G, 20 Teilen gedampfte Silika und 3 Teile Stabilisator sowie Verarbeitungshilfsmittel.

Vernetzungsmittel:

- XL-1: Tris(Hydroxymethyl)aminomethan von Angus Chemical Company;
- XL-2: LICA-44 Neoalkoxy Tri(N-Ethylaminoethylamino) Titanit von Kenrich Petrochemical;
- XL-3: 4,4'-Methylenedianilin von Olin Chemicals;
- XL-4: 4,4'-Methylenbis(Zyklohexylamin) von Aldrich Chemical Company;
- XL-5: N-(2-Aminoethyl)-Piperazon von Aldrich Chemical Company;
- XL-6: Maglit D Magnesiumoxid von Merck;
- XL-7: Mondur E-501 isocyanat-begrenztes Polyester-Vorpolymer von Mobay, ungefähr 19% NCO.

Stabilisatoren:

- S-1: Mischung aus 0,4 pbw Irganox MD 1024 und 0,3 pbw Chimassorb 944LD und 0,2 pbw Irganox 1425 Antioxydationsmittel von Ciba-Geigy;
- S-2: Mischung aus 0,4 pbw Ethanox 330 von Ethyl Corp., 0,3 pbw Kalziumstearat und 0,2 pbw Carbstab Distearylthiodipropionat von Cincinnati Milacron.

Verarbeitungshilfsmittel:

- MGS: Magnesiumstearat;
- ZUN: Zelec UN, unneutralisiertes Alkoholphosphat-Gleitmittel von DuPont und
- SAM: Bis(t-Buthylaminozyklohexyl)Methan.

Füllstoffe:

- F-1: Novakup L207A Silika von Malvern Minerals;
- F-2: Burgess 2211 Ton von Burgess Pigment Co. und
- F-3: Stan-White 500 Kalziumkarbonat von Hardwick.

Weichmacher:

- P-1: Santicizer 79-TM Alkyltrimellitat Weichmacher von Monsanto Chemical Company;
- P-2: Santicizer 9 ortho, para-Toluensulfonamid-Weichmacher von Monsanto Chemical Company;
- P-3: Santicizer 148 Isodecyldiphenylphosphat-Weichmacher von Monsanto Chemical Company.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Dieses Beispiel dient zur Veranschaulichung erfindungsgemäßer thermoplastischer Polymerzusammensetzungen, die Polyamid PA-1, Akrylester-Kopolymerkautschuk R-1 und unterschiedliche Anteile Tris(Hydroxymethyl)Aminomethan-Vernetzungsmittel XL-1 enthalten. Die Regelung des Vernetzungsgrades, ausgedrückt durch den in einem Lösungsmittel extrahierbaren Anteil der Zusammensetzung, z. B. Kautschuk, bringt „maßgeschneiderte“ Zusammensetzungen hervor, und man erzielt einen gewünschten Ausgleich der Eigenschaften.

Es wurden erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Tris-Hydroxymethyl)Aminomethan-Vernetzungsmittel enthalten durch Schmelzmischung des Polyamides PA-1 und des Kautschuks R-1 (bei einem Gehalt von 0,9 Teilen Stabilisator S-1 pro 100 Teile Kautschuk) bei 100 U/min und 240 Grad in einem Brabender-Mischer hergestellt. Nach 3 Minuten wurde Vernetzungsmittel XL-1 zu der Mischung zugegeben, die nach Erreichen der maximalen Konsistenz dynamisch durch kontinuierliches Mischen für weitere 3 Minuten vulkanisiert wurde. Die gemischte Masse wurde herausgenommen, gekühlt und dann in den Brabender für weitere 1 bis 2 Minuten zum Mischen zurückgegeben. Dann wurde die Masse gekühlt und bei 250 Grad formgepreßt. Die Festigkeitseigenschaften der Prüflinge wurden auf einem T-500 Tensometer bei einer Geschwindigkeit von 20 Zoll (50,8cm) pro Minute ermittelt. Der Vernetzungsgrad wird von dem gepreßten Film jeder Zusammensetzung bestimmt. Etwa 0,2mm dicke Filme wurden in Dichlormethan bei ungefähr 23 Grad für 48 Stunden getaucht. Der Masseverlust der Zusammensetzung wird dividiert durch die Masse des ursprünglichen Kautschuks in der Zusammensetzung, um den extrahierbaren Kautschuk (Extrakt) zu bestimmen. Die analytischen Ergebnisse weisen aus, daß Zusammensetzungen mit nicht mehr als 30% extrahierbarem Kautschuk hochgenug vernetzt sind, um thermoplastische Elastomerzusammensetzungen mit bevorzugten Eigenschaften zu erzeugen.

Tabelle 1

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PA-1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
XL-1	0	0,15	0,3	0,45	0,6	0,75	0,9	1,05	1,2	1,5
S-1	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	0,3	6,4	14	20	27	29	28	29	29	31
M 100	0,8	3,8	1	16	16	18	17	19	18	18
UE	2320	250	170	180	260	260	250	260	240	270
H	42 A	60 A	80 A	89 A	42 D	44 D	46 D	48 D	47 D	48 D
TS	40	16	18	28	33	40	42	45	40	42
OS (125)	+	54	43	34	28	24	24	23	22	22
OS (150)	+	73	50	39	32	28	27	25	25	25
OS (175)	+	+	52	48	44	38	35	34	33	33
Extrakt	95	65	23	15	11	8,7	7,6	6,6	6,1	6,2

+ zerfallen

Beispiel 2

Dieses Beispiel dient zur Veranschaulichung erfindungsgemäßer thermoplastischer Elastomerzusammensetzungen über einen Bereich von Kautschukniveaus, z. B. mit einem Verhältnis Kautschuk zu Polyamid von 9:1 bis 4:6, die erhöhte Eigenschaften aufweisen, z. B. UTS, UE, H, TS und/oder OS im Vergleich zu Zusammensetzungen des bisherigen Standes der Technik, die keine Vernetzungsmittel oder ionometrisches Vernetzungsmittel wie z. B. Magnesiumoxid enthielten.

Zusammensetzungen nach dem bisherigen Stand der Technik ohne Vernetzungsmittel wurden durch Schmelzmischen von Polyamid PA-1 und Akrylester-Kopolymerkautschuk R-1 mit einem Gehalt von 0,81 Teilen Stabilisator S-2 pro 100 Teile Kautschuk bei 100 U/min und 240 Grad für 10 Minuten in einem Brabender-Mischer hergestellt. Die gemischte Masse wurde herausgenommen, gekühlt und dann in den Mischer zurückgegeben und nochmals für eine weitere Minute gemischt, dann wurde die gemischte Masse herausgenommen und bei 250 Grad formgepreßt. Zusammensetzungen nach dem bisherigen Stand der Technik, die ionometrische Vernetzungsmittel enthielten, wurden durch Schmelzmischen von Polyamid und Kautschuk bei 100U/min und 240 Grad in einem Brabender-Mischer hergestellt, nach 2 Minuten wurden Magnesiumoxid, Vernetzungsmittel XL-6 und Magnesiumstearat den Mischungen zugegeben, die durch kontinuierliches Mischen für weitere 10 Minuten oder bis 3 Minuten nach Erreichen der maximalen Konsistenz dynamisch vulkanisiert wurden. Dann wurde die Masse gekühlt, erneut 1-2 Minuten gemischt und danach bei 280 Grad formgepreßt. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Tris(Hydroxymethyl)Aminomethan, Vernetzungsmittel XL-1 enthielten, wurden durch Schmelzmischen von Polyamid und Kautschuk bei 100U/min und 240 Grad in einem Brabender-Mischer hergestellt; nach 3 Minuten wurde das Vernetzungsmittel XL-1 den Mischungen zugegeben, die durch kontinuierliches Mischen für weitere 3-4 Minuten nach Erreichen der maximalen Konsistenz dynamisch vulkanisiert wurden. Die gemischte Masse wurde herausgenommen, gekühlt und dann für weitere 1-2 Minuten zum Mischen in den Brabender zurückgegeben, danach wurde die Masse gekühlt und bei 250 Grad formgepreßt. Die Festigkeitseigenschaften der Prüflinge wurden auf einem T-500 Tensometer mit einer Geschwindigkeit von 20 Zoll (50,8cm) pro Minute bestimmt.

Die Werte zeigen, daß die Festigkeitseigenschaften durch Vulkanisation verbessert werden. Sie zeigen auch, daß die Eigenschaften durch Verwendung eines kovalenten Vernetzungsmittels im Vergleich zu einem ionometrischen Vernetzungsmittel erhöht sind. Beispielsweise kann man eine geringere Härte, oft mit niedriger Ölquellung in Zusammensetzungen erreichen, die ein Kautschuk:Polyamidverhältnis von 9:1 haben. Eine niedrigere Härte kann man mit Zusammensetzungen erreichen, die ein Kautschuk: Polyamidverhältnis von 8:2 aufweisen. Eine niedrigere Ölquellung und niedrigeren Dehnungsrest erreicht man in Zusammensetzungen mit einem Kautschuk:Polyamidverhältnis von 8:2 oder geringer und höhere Festigkeitseigenschaften in Zusammensetzungen mit einem Kautschuk:Polyamidverhältnis von 4:6 oder geringer.

Tabelle 2A

R-1	90	90	90	90	90
PA-1	10	10	10	10	10
XL-1	0	0	0,36	0,54	0,72
XL-6	0	0,9	0	0	0
MgS	0	0,45	0	0	0
S-2	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
UTS	0,3	11	6,7	7,2	7,9
M 100	0,3	1,6	0,8	1,3	1,8
UE	370	640	580	230	200
H	18A	44A	32A	36A	36A
TS	40	3	6	4	2
OS (125)	+	94	90	78	61
OS (150)	+	137	125	97	90
OS (175)	+	153	179	117	100
Extrakt	101	16	33	15	14

Tabelle 2B

R-1	80	80	80	80	80
PA-2	20	20	20	20	20
XL-1	0	0	0,48	0,64	0,8
XL-6	0	0,8	0	0	0
MgS	0	0,4	0	0	0
S-2	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
UTS	0,3	14	7,3	8,2	8,2
M 100	0,3	5,7	2,2	3,7	4,1
UE	430	450	260	190	180
H	22A	62A	44A	48A	51A
TS	40	6	2	2	2
OS (125)	+	78	72	66	57
OS (150)	+	99	91	81	72
OS (175)	+	118	109	96	86
Extrakt	100	13	19	13	12

Tabelle 2C

R-1	70	70	70	70	70
PA-2	30	30	30	30	30
XL-1	0	0	0,56	0,7	0,84
XL-6	0	1,4	0	0	0
MgS	0	0,35	0	0	0
S-2	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
UTS	0,3	22	11	13	14
M 100	0,4	14	5,2	6,4	8,1
UE	420	290	200	200	170
H	28A	82A	63A	70A	90A
TS	43	16	5	7	8
OS (125)	+	47	46	45	43
OS (150)	+	60	59	53	51
OS (175)	+	68	64	63	62
Extrakt	100	6,5	16	11	11

Tabelle 2D

R-1	60	60	60	60
PA-2	40	40	40	40
XL-1	0	0	0,72	1,08
XL-6	0	1,2	0	0
MgS	0	0,3	0	0
S-2	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	0,2	27	24	27
M 100	0,6	19	14	16
UE	2500	320	240	240
H	38A	45D	40D	44D
TS	47	40	31	36
OS(125)	+	39	25	23
OS(150)	+	46	29	28
OS(175)	+	54	37	31
Extrakt	97	6,4	10	8

Tabelle 2E

R-1	50	50	50	50
PA-2	50	50	50	50
XL-1	0	0	0,75	0,9
XL-6	0	1	0	0
MgS	0	0,25	0	0
S-2	0,45	0,45	0,45	0,45
UTS	2,7	32	29	28
M 100	2,4	24	18	17
UE	140	320	260	250
H	72A	61D	52D	49D
TS	-	65	49	47
OS(125)	+	18	17	17
OS(150)	+	29	18	20
OS(175)	+	36	23	24
Extrakt	95	6,3	10	9

Tabelle 2F

R-1	40	40	40	40
PA-2	60	60	60	60
XL-1	0	0	0,6	0,72
XL-6	0	0,8	0	0
MgS	0	0,2	0	0
S-2	0,36	0,36	0,36	0,36
UTS	4,8	32	39	38
M 100	4,8	32	28	28
UE	100	140	300	260
H	85A	67D	62D	64D
TS	-	75	70	67
OS(125)	+	9	4	4
OS(150)	+	13	5	5
OS(175)	+	19	7	8

+ zerfallen

Beispiel 3

Dieses Beispiel dient zur Veranschaulichung thermoplastischer Elastomerzusammensetzungen auf der Basis einer Vielzahl von Polyamiden, inkl. NYLON 6, NYLON 11, NYLON 12, NYLON 6,6, NYLON 6,9, die gemischten Polyamide PA-6, PA-7 und PA-8 sowie das Blockpolyether-Polyamid PA-9. Die Polyamide wurden mit Akrylester-Kopolymerkautschuk R-1 und Tris(2-Hydroxymethyl)Aminoethan, Vernetzungsmittel X-1 in den in Tabelle 3 angegebenen Proportionen im wesentlichen in der Art der Beispiele 1 und 2 kombiniert. Die in Tabelle 3 zusammengestellten analytischen Ergebnisse sagen aus, daß erfindungsgemäße thermoplastische Elastomerzusammensetzungen aus einer Vielfalt von Polyamiden hergestellt werden können.

Tabelle 3

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PA-1	40	0	0	0	0	0	0	0	0
PA-2		40	0	0	0	0	0	0	0
PA-3		0	40	0	0	0	0	0	0
PA-4	0	0	0	40	0	0	0	0	0
PA-5	0	0	0	0	40	0	0	0	0
PA-6	0	0	0	0	0	40	0	0	0
PA-7	0	0	0	0	0	0	40	0	0
PA-8	0	0	0	0	0	0	0	40	0
PA-9	0	0	0	0	0	0	0	0	40
XL-1	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
S-1	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	29	22	22	24	23	23	25	24	24
M 100	19	12	13	17	13	12	9	17	9
UE	260	350	270	180	280	250	320	210	330
H	48 D	42 D	48 D	45 D	43 D	39 D	91 A	44 D	88 A
TS	45	50	48	28	42	28	16	25	16
OS (125)	23	21	25	22	21	25	23	22	30
OS (150)	25	30	33	25	26	29	40	29	34
OS (175)	34	61	64	26	46	47	82	33	50

Beispiel 4

Dieses Beispiel dient zur weiteren Veranschaulichung von thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, die mit einem aus einer Vielzahl kovalenter Netzmittel dynamisch vulkanisiert wurden. Solche Zusammensetzungen zeigen eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Ölquellung im Vergleich zu dynamisch vulkanisierten Zusammensetzungen mit ionischen Vernetzungsmitteln. Die Zusammensetzungen wurden im wesentlichen nach der Art der Beispiele 1 und 2 hergestellt. Die in Tabelle 4 zusammengestellten analytischen Ergebnisse sagen aus, daß eine Vielfalt kovalenter Vernetzungsmittel eingesetzt werden kann, um thermoplastische Elastomerzusammensetzungen mit höheren Festigkeitseigenschaften und höhere Beständigkeit gegenüber Ölquellung herzustellen.

Tabelle 4

R-1	60	60	60	60	60	60
PA-1C	40	40	40	40	40	40
XL-2	0	1,05	0	0	0	0
XL-3	0	0	1,05	0	0	0
XL-4	0	0	0	0,75	0	0
XL-5	0	0	0	0	0,75	0
XL-6	0	0	0	0	0	1,2
MgS	0	0	0	0	0	0,3
S:M	0	0	0,15	0	0	0
ZUN	0	0	0,3	0,3	0	0
S-1	0	0	0,54	0	0	0
S-2	0,54	0,54	0	0,54	0,54	0,54
UTS	0,3	26	26	21	24	20
M 100	0,4	18	18	17	16	15
UE	1870	220	200	170	260	230
H	36 A	45 D	42 D	35 D	37 D	87 A
TS	55	39	35	33	36	27
OS (125)	+	24	22	37	30	44
OS (150)	+	28	26	39	35	51
OS (175)	+	35	32	44	44	64
Extrakt	96	8	7	15	11	10

+ zerfallen

Beispiel 5

Dieses Beispiel dient zur Veranschaulichung von thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, die dynamisch mit kovalenten Vernetzungsmitteln vulkanisiert wurden, isozynatbegrenztes Polyester Vorpolymer enthielten. Solche Zusammensetzungen sind besonders weich und können einen niedrigen Dehnungsrest und erhöhte Beständigkeit gegenüber Ölquellung bei hohen Temperaturen zeigen. Die Zusammensetzungen wurden im wesentlichen nach Art der Beispiele 1 und 2 in den Proportionen der Komponenten nach Tabelle 5 hergestellt. Die Analysenergebnisse sagen aus, daß nichtneutralisiertes Alkoholphosphat verwendet werden kann, um eine erhöhte Vernetzung und niedrigere Ölquellung zu fördern.

Tabelle 5

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60
PA-1C	40	40	40	40	40	40	40	40
XL-7	0	1,2	1,2	1,2	3	3	3	3
ZUN	0	0	0	0,3	0	0	0,3	0,15
MgS	0	0	0,3	0	0	0,3	0	0,15
S-2	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	0,3	5,8	7,0	16	21	10	26	20
M 100	0,4	2,4	4,6	6,4	13	10	18	17
UE	1 870	450	220	240	190	100	200	140
H	36 A	55 A	64 A	65 A	77 A	78 A	90 A	77 A
TS	55	10	16	3	12	mißlung.	21	13
OS (125)	+	64	57	61	48	43	35	46
OS (150)	+	78	64	72	52	47	38	49
OS (175)	+	84	67	82	62	49	44	56
Extrakt	96	55	49	30	16	23	11	17

+ zerfallen

Beispiel 6

Dieses Beispiel dient zur weiteren Veranschaulichung von thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, die eine Vielfalt von Füllstoffen enthalten. Die Zusammensetzungen wurden aus Komponenten in den in Tabelle 6 angegebenen Proportionen im wesentlichen nach Art des Beispiels 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Füllstoffe und Stabilisatoren mit dem Kautschuk zur Herstellung einer Masterbatch vorgemischt wurden. Im Falle von R-2 ist der Kautschuk als Masterbatch anzusehen. Die Analyseergebnisse besagen, daß man Füllstoffe zur Herstellung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen mit gewünschten Eigenschaften, z.B. niedrige Ölquellung, einsetzen kann.

Tabelle 6

R-1	60	60	60	-
R-2	-	-	-	73,8
PA-1	40	40	40	40
XL-1	1,2	1,2	1,2	-
XL-3	-	-	-	1,2
S-2	0,54	0,54	0,54	-
F-1	12	-	-	-
F-2	-	-	12	-
F-3	-	12	-	-
UTS	24	25	25	29
M 100	18	18	20	21
UE	180	190	190	180
H	46 D	45 D	48 D	42 D
TS	37	32	37	31
OS (125)	21	24	21	20
OS (150)	24	28	25	22
OS (175)	32	35	31	27

Beispiel 7

Dieses Beispiel dient zur Veranschaulichung thermoplastischer Elastomerzusammensetzungen, die eine Vielfalt von Weichmitteln enthalten. Die Zusammensetzungen wurden aus Komponenten in den in Tabelle 7 angegebenen Proportionen im wesentlichen nach Art des Beispiels 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Weichmacher der Mischung mit dem Polyamid zugegeben wurde. Die Analyseergebnisse zeigen, daß Weichmacher bei der Herstellung von Zusammensetzungen mit außergewöhnlich niedriger Ölquellung sogar bei erhöhten Temperaturen wirkungsvoll sein können.

Tabelle 7

R-2	73,8	73,8	73,8	73,8	73,8	73,8
PA-1	40	40	40	40	40	40
XL-1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
P-1	0	10	20	0	0	0
P-2	0	10	20	20	40	0
P-3	0	0	0	0	0	20
UTS	26	20	16	22	22	20
M 100	22	15	12	16	10	14
UE	220	170	180	220	260	170
H	43D	37D	90A	39D	90A	72A
TS	40	25	20	25	20	21
OS(125)	21	15	6	15	6	16
OS(150)	24	18	7	17	6	19
OS(175)	29	23	13	22	11	26

Vergleichsbeispiel

Dieses Beispiel dient der weiteren Veranschaulichung thermoplastischer Elastomerzusammensetzungen, die mit ionischem Vernetzungsmittel XL-6, Magnesiumoxid dynamisch vulkanisiert wurden, die höhere Ölquellung zeigen und die zum Zerfall bei höheren Temperaturen neigen können. Diese Zusammensetzungen wurden im wesentlichen nach Art des Beispiels 1 in der Proportion der Komponenten nach Tabelle 8 hergestellt.

Tabelle 8

R-1	60	60	60	60	60	60	60
PA-1	40	40	40	40	40	40	40
XL-6	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
MgS	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
S-1	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	0,34	6,8	11	18	20	24	26
M 100	0,83	2,5	6,9	14	15	17	19
UE	2320	400	290	280	290	300	300
H	42A	57A	70A	40D	42D	40D	40D
TS	40	10	12	44	40	27	32
OS(125)	+	61	55	47	42	38	38
OS(150)	+	79	59	55	49	44	43
OS(175)	+	+	+	58	55	50	51
Extrakt	95	45	29	8	8	8	7

+ zerfallen