

(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 283 407 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 23/26**
C 08 L 21/00
C 08 J 5:02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 325 121 1	(22)	19.01.89	(44)	10.10.90
(31)	144993	(32)	19.01.88	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Wang, Yun Liang, US; Gustin, Christian P., BE
(73)	MONSANTO COMPANY, 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63167/USA, US
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Feuchtigkeitsvernetzbar elastoplastische Zusammensetzung und deren Verwendung

(55) feuchtigkeitsvernetzbar; elastoplastische Zusammensetzung; vernetzbare Zusammensetzung; Gemisch; Polyolefin; hydrolysierbare Silangruppen; elastoplastische Verschnitte; Polymer

(57) Die Erfindung betrifft eine feuchtigkeitsvernetzbar elastoplastische Zusammensetzung und deren Verwendung zur Herstellung von flexiblen vernetzten Artikeln. Die Zusammensetzung enthält A ein Polyolefin, das hydrolysierbare Silangruppen enthält und B elastoplastische Verschnitte von Partikeln von Kautschukmischungen, die in einer kontinuierlichen Phase des thermoplastischen Polymers, das mit A kompatibel ist, dispergiert sind, wobei die Kautschukmischung mindestens teilweise vulkanisiert ist.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt: 99-1 Masseteile von (A) Polyolefinharz, das hydrolysierbare Silangruppen enthält und, dementsprechend 1-99 Masseteile von (B), einem elastoplastischen Material, das eine kontinuierliche Phase von mit (A) kompatibelem thermoplastischen Polymer sowie eine disperse Phase enthält, die Partikel einer Kautschukmischung enthält, in der der Kautschuk mindestens teilweise vulkanisiert ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefinharz von (A) aus Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren aus Ethylen und einem C₃₋₈-Alpha-Monoolefin ausgewählt ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kautschuk aus einem oder mehreren Homopolymeren von Butadien oder Isopren; Copolymeren von Butadien oder Isopren mit kleineren Mengen von Styren oder Acrylnitril; Ethylen-Propylen-Dienmonomerkautschuk und Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten wahlweise mit Ethylen ausgewählt ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (A) Polyethylen ist, das 0,1 bis 15 Masseprozent eingepfropfte Silangruppen enthält, die kontinuierliche Phase von (B) kristallines Polypropylen ist und die disperse Phase von (B) eine Mischung aus EPDM-Kautschuk, Dienhomopolymerkautschuk, Diencopolymerkautschuk oder ein kautschukelastisches Copolymer aus Alkyl(meth)acrylatmonomer ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel der Kautschukmischung in (B) 50 µm oder kleiner im Durchmesser sind.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Massedurchmesser der Partikel kleiner als 10 µm ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Phase von (B) eine Mischung von EPDM-Kautschuk ist, die 50 bis 200 Teile Kohlenwasserstoff-Weichmacher auf der Grundlage der Masse von EPDM-Kautschuk enthält, und das Masseverhältnis der dispersen Phase zur kontinuierlichen Phase in (B) etwa von 10:1 bis etwa 1:1 beträgt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der EPDM-Kautschuk mit einem Phenolharzvernetzungssystem vernetzt ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von (A) zu (B) von 10:90 bis 60:40 beträgt.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Phase von (B) eine Mischung von EPDM-Kautschuk ist, die von 50 bis 200 Teile Kohlenwasserstoff-Weichmacher auf der Grundlage der Masse des EPDM-Kautschuks enthält, und das Masseverhältnis der dispersen Phase zur kontinuierlichen Phase in (B) von etwa 10:1 bis etwa 1:1 beträgt.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der EPDM-Kautschuk mit einem Phenolharzvernetzungssystem vernetzt ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenolharzvernetzungssystem ein Methylophenolharz und einen Beschleunigeraktivator umfaßt.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Methylophenolharz nicht halogeniert ist und der Beschleunigeraktivator aus Lewis-Säuren und Metallsalzen und -oxiden ausgewählt ist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk vollständig vulkanisiert ist.

15. Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend 99-1 Masseteile von (A) Polyolefinharz, das hydrolysierbare Silangruppen enthält und dem entsprechend 1-99 Masseteile von (B), einem elastoplastischen Material, das eine kontinuierliche Phase von mit (A) kompatibelem thermoplastischen Polymer sowie eine disperse Phase enthält, die Partikel einer Kautschukmischung enthält, in der der Kautschuk mindestens teilweise vulkanisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Herstellung von Artikeln verwendet, indem man die Artikel Wasser aussetzt, um die Silangruppen hydrolisieren zu lassen.
16. Verwendung nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch das Vorhandensein eines Hydrolysekatalysators während der Hydrolyse.
17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrolysekatalysator Dibutylzinndilaurat verwendet wird.

18 119 55

- 1 -

283407

Feuchtigkeitsvernetzbare elastoplastische Zusammensetzung
und deren Verwendung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine feuchtigkeitsvernetzbare Zusammen-
setzung und deren Verwendung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik:

Es ist bekannt, daß thermoplastische Materialien, die zur Verbesserung ihrer Hochtemperaturbeständigkeit vernetzt werden können, durch den Einbau von hydrolysierbaren Silangruppen in die Molekülstruktur eines polymeren (z. B. Polyethylen-) Substrats, entweder durch Copolymerisieren eines Silan enthaltenden Monomers oder durch Aufpfropfen von Silangruppen auf eine Polymerkette, erzeugt werden können. Diese Silan enthaltenden Polymere werden dann durch Exposition der daraus hergestellten geformten Artikel zu Wasser, vorzugsweise in Anwesenheit eines Silankondensationskatalysators, vernetzt. Derartige Materialien sind oftmals zu hart und zu steif, um bei bestimmten Anwendungen, zum Beispiel als Draht- und Kabelisolierungen und für Umhüllungszwecke eingesetzt zu werden, wo ein steifer Außenmantel die Handhabung des Drahtes oder Kabels extrem schwierig gestalten kann.

Die Zugabe von kautschuk-elastischen Materialien zu derartigen steifen, harten Zusammensetzungen hat sich als nicht erfolgreich herausgestellt, da die kautschuk-elastischen Materialien dazu neigen, die Temperatur zu senken, bei der die Zusammensetzungen durch Fließen oder Formverlust ausfallen. Weichere, mehr elastomere Materialien, die feuchtigkeitsvernetzt sind, können durch Aufpfropfen von Silangruppen auf ein Elastomer wie EPR-Kautschuk, der im Fachgebiet bekannt ist, erreicht werden.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung sollen die Mängel des Standes der Technik beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde nun die Entdeckung gemacht, daß es möglich ist, elastomere Zusammensetzungen durch den Einbau von kautschuk-elastischen Materialien in Silan enthaltende Polymere zu er-

zeugen, deren Zusammensetzungen relativ weich und flexibel sind, jedoch gute Formbeständigkeit bei Aussetzung gegenüber hohen Temperaturen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen einen Verschnitt von 99-1 Masseteile von (A) Polyolefinharz, das hydrolysierbare Silangruppen enthält, und dementsprechend 1-99 Masseteile von (B), einem elastoplastischen Material, das eine kontinuierliche Phase des thermoplastischen Polymers, die mit (A) kompatibel ist, und eine disperse Phase, die Teilchen einer Kautschukmischung enthält, in der der Kautschuk mindestens teilweise vulkanisiert ist, umfaßt.

Komponente (A) basiert auf einem Polyolefinharz, das ein Homopolymer aus einem C_2-C_8 -Alpha-Monoolefin, oder ein Copolymer aus zwei oder mehreren derartigen Monoolefinen sein kann. Bevorzugte Polyolefinharze sind Polymere aus Ethylen, die anhängende hydrolysierbare Silangruppen besitzen, die entweder aus Ethylen und einem ungesättigten Silanmonomer oder, noch bevorzugter, aus eingepfropften Silanmischungen copolymerisiert wurden. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform von (A) ist ein Polyethylen hoher Dichte, auf das ein kleiner Anteil der Silangruppen aufgepfropft wurde, so daß das Polymer 0,1 bis 15 % eingepfropfte Silangruppen enthält. Das Pfropfen kann durch die Reaktion einer Organosilanmischung mit dem Polyolefinharz in Anwesenheit eines radikalischen Generators wie ein organisches Peroxid durchgeführt werden. Diese Pfropftechniken sind im Fachgebiet allgemein bekannt. Desgleichen kann die Copolymerisation eines Alpha-Monoolefins mit einer ungesättigten Organosilanmischung entsprechend den im Fachgebiet bekannten Methoden durchgeführt werden. Polyolefinharze, die hydrolysierbare Silangruppen enthalten, stehen handelsüblich zur Verfügung.

Anteil (B) des erfindungsgemäßen Verschnittes ist ein elastoplastisches Material, das eine kontinuierliche Phase des thermoplastischen Polymers, das mit dem Anteil (A) des Verschnitt-

tes kompatibel ist, und eine disperse Phase umfaßt, die Partikel einer Kautschukmischung enthält, in der der Kautschuk mindestens teilweise vulkanisiert ist.

"Elastoplastisch" ist ein Terminus, der sowohl thermoplastisch als auch elastomer bedeutet. Thermoplastisch bedeutet die Fähigkeit, bei einer erhöhten Temperatur zu schmelzen und somit durch für das Plastumformen typische Verfahren wie Spritzgießen, Extrusion und dergleichen verarbeitbar zu sein. Elastomer bedeutet das Vorhandensein der Eigenschaft des Zugdehnungsrestes mit zwangsläufiger Retraktion innerhalb eines bestimmten Zeitraumes (wie 1 oder 10 Minute(n)) auf unter 160 % der ursprünglichen Länge, nachdem das Material bei Raumtemperatur auf 200 % der ursprünglichen Länge gestreckt worden war und über den gleichen Zeitraum dabei gehalten wurde.

Beispiele von elastoplastischen Materialien, die für Anteil (B) geeignet sind, sind in den US-PS 4,104,210; 4,130,534; 4,130,535; 4,299,931; und 4,311,628 zu finden; die Offenbarungen dieser Patentschriften sind durch Bezugnahme darauf hierin eingeschlossen.

Das thermoplastische Polymer, das die kontinuierliche Phase von Anteil (B) bildet, ist mit Anteil (A) des erfindungsgemäßen Verschnitts kompatibel, das heißt, die beiden sind technisch kompatibel. Bevorzugte Beispiele von thermoplastischen Polymeren sind thermoplastische Polyolefinharze mit hoher relativer Molekülmasse, die kristallin und feste Produkte sind, die aus der Polymerisation von einem oder mehreren Monoolefinen herrühren. Beispiele für derartige Harze sind isotaktische und syndiotaktische Monoolefinpolymerharze, von denen repräsentative Vertreter dieser Klasse handelsüblich erhältlich sind. Beispiele für zufriedenstellende Olefinmonomere sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-Propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen und Gemische davon. Handelsüblich verfügbar sind ther-

moplastische Polyolefinharze, und vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen können günstig verwendet werden.

Die disperse Phase des Verschnitts enthält Partikel einer Kautschukmischung, in der der Kautschuk mindestens teilweise vulkanisiert ist. Eine Kautschukmischung ist ein intimes Gemisch von Kautschuk mit anderen Zusatzstoffen, die normalerweise zum Kautschuk zugegeben werden. Diese anderen Zusatzstoffe können einschließen: Vulkanisations- (oder Vernetzungsmittel; Öle, Weichmacher oder Plastifizierungsmittel; Streck- und Verstärkungsmittel wie Füllstoffe, Tone, Talke, Ruß, Calciumcarbonat und dergleichen; sowie Antidegradationsmittel, Stabilisatoren und andere Schutzmittel. Der Kautschuk wird mit einem oder allen diesen Zusatzstoffen in der Kautschukmischung innig vermischt.

Die Partikel der Kautschukmischung sind in der kontinuierlichen Phase klein, diskret und dispergiert. Die Partikel sollten vorzugsweise unter 50 µm im Durchmesser sein, und besonders bevorzugt sind diejenigen, deren durchschnittlicher Teilchenmassedurchmesser unter 10 µm liegt.

Der Kautschuk ist mindestens teilweise vernetzt oder vulkanisiert, um die Formbeständigkeit in Wärme des erfindungsgemäßen Verschnitts zu maximieren. Es kann jede der bekannten Methoden oder jedes der bekannten Materialien für das Vulkanisieren von Kautschuk verwendet werden, wie sie nach dem Stand der Technik bekannt sind, d. h. Strahlungs-, radikalische Vernetzung, Schwefelvulkanisationssysteme, Phenolharzvernetzungssysteme, Diisocyanate, Bis-Maleimide oder andere, je nach der Art des Kautschuks und der gewünschten Eigenschaften der Vulkanisate.

Die bevorzugten Vulkanisationsverfahren beinhalten die sogenannten Phenolharzvernetzungssysteme, die ein Methylolphenolharz und einen Aktivator verwenden. Das Harz kann ein halogeniertes oder ein nichthalogeniertes Methylolphenolharz sein

wie SP-1055 beziehungsweise SP-1045 von Schenectady. Bei dem halogenierten Harz kann der Aktivator ein Metalloxid oder ein Salz sein, obgleich Metalloxide oder Salze auch bei nichthalogeniertem Harz angewendet werden können.

Die bevorzugtesten erfindungsgemäßen Verschnitte weisen Kautschukanteile auf, die vollständig vulkanisiert sind, das heißt, der Kautschuk wird in einem Umfange vulkanisiert, der unter etwa 5 % des vulkanisierbaren Kautschuks liegt, vorzugsweise unter etwa 3 % ist in einem Lösungsmittel extrahierbar, das in der Lage ist, den unvulkanisierten Kautschuk aufzulösen.

Der Kautschuk in (B) kann jeder vulkanisierbare Kautschuk sein, der in der Lage ist, in einer kontinuierlichen Phase eines thermoplastischen Polymers, der mit Anteil (A) in den erfindungsgemäßen Verschnitten kompatibel ist, dispergiert zu werden. Beispiele derartiger Kautschuke umfassen Homopolymere und Copolymere von Dienmonomeren wie Polyisopren (natürliches oder synthetisches), Polybutadien und Copolymere von Isopren oder Butadien mit geringen Mengen von Styren, Acrylnitril oder Alkyl(meth)acrylatmonomeren. Ebenfalls enthalten sind Olefinkautschuke wie EPR oder EPDM, wobei die ersteren ein kautschuk-elastisches Copolymer aus Ethylen und Propylen darstellen und die letzteren ein kautschuk-elastisches Copolymer aus Ethylen, Propylen und einer geringen Menge eines Dienmonomers wie 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen. Ein weiteres Beispiel für derartigen Kautschuk ist Acrylatkautschuk, der aus vulkanisierbaren kautschuk-elastischen Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylatmonomeren, wahlweise mit Ethylen, besteht. Die Acrylatkautschuke können auf vielfältige Art und Weise vernetzt werden, zum Beispiel, wenn sie eine Säurefunktionalität enthalten, können sie mit Metalloxiden vernetzt werden, um Ionenvernetzungsstellen zu bilden. Besonders bevorzugt sind Säure- oder Hydroxyfunktionelle Kautschuke, die mit Vernetzungsmitteln wie Polyamine oder Polyisocyanate kovalent vernetzt werden können.

Anteil (B) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird bevorzugt durch dynamische Vulkanisation des Kautschuks in einem Verschnitt mit einem Kunststoff hergestellt, der die Bildung eines homogenen Verschnitts des Kautschuks und der Plaste durch Mastikation eines Gemischs der beiden bei einer Temperatur bei oder über dem Schmelzpunkt der Plaste und anschließendes Vulkanisieren des Kautschuks während kontinuierlichen Mastizierens beinhaltet bis der gewünschte Vulkanisationsgrad erreicht ist. Auf diese Weise wird eine Dispersion von kleinen vulkanisierten Partikeln in einer kontinuierlichen Phase der Plaste erreicht. Alternativ dazu kann Anteil (B) durch Mahlen der vulkanisierten Kautschukmischung auf die erforderliche Feinheit und Dispergieren der Partikel in eine Plastmatrix hergestellt werden.

Die Zusammensetzungen werden dann durch einfache Verschnittanteile von (A) und (B) im geschmolzenen Zustand im gewünschten Verhältnis hergestellt. Die Artikel können anschließend aus diesen Zusammensetzungen geformt werden und durch Feuchtigkeitsvernetzen der Silangruppen, vorzugsweise in Anwesenheit eines Katalysators wie Dibutylzinndilaurat, fertiggestellt werden.

Während das Verhältnis von (A) und (B) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wie bereits zuvor erwähnt von 1:99 bis 99:1 sein kann, wurde beobachtet, daß, wenn die Mengenteile von (B) in den Zusammensetzungen recht klein sind, nur ein schwacher Grad an Erweichung und Zunahme an Flexibilität feststellbar ist im Vergleich zu den Silan-vernetzten Polyolefinharzen selbst. Umgekehrt verhält es sich im Falle je mehr von (B) mit (A) verschnitten wird, um so mehr wird die Wärmebeständigkeit der Zusammensetzungen beeinflusst, so daß die vernetzten Zusammensetzungen unzureichend wärmebeständig sind. Folglich ist zu bevorzugen, daß mindestens etwa 40 Masseteile des Verschnittes aus Komponente (B) bestehen, die mit etwa 60 Masseteilen von (A) kombiniert werden; und ebenfalls bevorzugt ist ein Verhältnis, bei dem nicht mehr

als etwa 90 Masseteile des Verschnitts Komponente (B) entsprechen, die mit 10 Masseteilen von (A) kombiniert werden.

Ausführungsbeispiele:

Ein noch umfassenderes Verständnis der Erfindung kann durch Bezugnahme auf die folgenden Beispiele gewonnen werden, in denen alle Teile, sofern nicht anders angegeben, auf die Masse bezogen sind.

Beispiel I

Es wurden Verschnitte aus von der Monsanto Company hergestelltem thermoplastischen Kautschuk SANTOPRENE (R) 201-64 (als Anteil (B)) und HDPEX autovernetzbarem Polyethylen mit hoher Dichte, hergestellt von ASEA Kabel AB, (als Anteil (A)) zugebereitet. Die Anteil (B)-Portion enthält eine vollständig vulkanisierte, in Polypropylen dispergierte, feinverteilte EPDM-Kautschukmischung. Der prozentuale Masseanteil der Kautschukmischung beträgt etwa 88 %, und die kontinuierliche Propylenphase beträgt etwa 12 %. Ein Hydrolysebeschleuniger wird ebenfalls zugegeben.

Die Verschnitte wurden in einem Brabender-Standardlabormischer bei 180 °C und 100 U/min hergestellt. Der SANTOPRENE^(R)-Kautschuk und HDPEX wurden chargenweise zugegeben und zusammen erweicht bis eine einheitliche Konsistenz erreicht wurde; der Beschleuniger wurde zugesetzt und das Mischen wurde eine weitere Minute fortgesetzt. Die Prüfkörper wurden formgepreßt, anschließend 44 Stunden in fast kochendes Wasser eingetaucht, um die Vernetzung zu vervollständigen.

Dann wurden die Prüfkörper getrocknet, abgekühlt und auf Härte (Shore-Härte A oder D), Zugdehnungsrest und Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften entsprechend den ASTM-Testmethoden geprüft.

Die Prüfung auf Formbeständigkeit in Wärme wurde durchgeführt, indem die Zugdehnungsrestprüfkörper unter Last in einen Heißluftofen bei 200 °C gelegt wurden. Die Prüfkörper wurden mit einer Last von 0,2 N/mm² 15 Minuten (oder bis Ausfall) aufgehängt und es wurde die Dehnung gemessen. Die prozentuale Zunahme der ursprünglichen Länge wird aufgezeichnet. Eine beliebige Grenze der 175-%igen Dehnung wird als oberste Grenze für Draht- und Kabelüberzüge angesehen. Die bei dem Test ausgefallenen Proben waren stark ausgedehnt, und/oder gebrochen. Die in Prozent angegebenen Werte sind jene, in denen die Proben den Test durchliefen; das Ergebnis ist die prozentuelle Verformung nach 15 Minuten in dem Ofen bei 200 °C unter Belastung. Wenn die Werte in Minuten (') oder Sekunden (") angegeben sind, sind die Proben in der angezeigten Zeit gedehnt oder gebrochen.

Die verhältnisse von Materialien und Prüfungsergebnissen sind in Tabelle I aufgeführt. Bei der Prüfung auf Formbeständigkeit in Wärme wurden fünf Prüfkörper von jeder Zusammensetzung gleichzeitig geprüft; alle fünf Ergebnisse werden aufgeführt. U.T.S. und U.E. stehen für Zugfestigkeit (ultimate tensile strength) beziehungsweise Bruchdehnung (ultimate elongation). T.S. steht für Zugdehnungsrest (tension set). Diese Prüfungen wurden entsprechend ASTM D-412 durchgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle I zeigen, daß Zusammensetzung 3, bei einem Verhältnis von 90:10 für die Komponenten (B) : (A), noch eine gute Formbeständigkeit in Wärme aufweist, während ihre Härte mit 79A wesentlich geringer ist als die von Zusammensetzung 1, einer Kontrollprobe, die allein Komponente (A) enthält. Zusammensetzung 2, eine weitere Kontrolle, die allein Komponente (B) enthielt, fiel bei der Formbeständigkeitsprüfung in Wärme aus, wobei alle Proben in nur etwa zwanzig Sekunden bei 200 °C brachen. Aus diesem Grunde werden Verschnitte mit elastomeren Qualitäten hergestellt, die die Formbeständigkeitsprüfung in Wärme noch bestehen.

Tabella I

Zusammensetzung	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) HDPEX	100	-	100	-----	-----	-----	-----	-----
Beschleuniger	5	-	5	-----	-----	-----	-----	-----
(B) SANTOPRENE(R) 201-64	-	100	900	400	233	150	67	25
Kautschuk	-	100	900	400	233	150	67	25
Verhältnis (B):(A), auf der Basis von 100	0:100	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80
<u>Formbeständigkeit in</u> <u>Wärme, 200 °C</u>	15%	18"	35%	30%	30%	36%	40%	28%
	15%	18"	30%	30%	29%	36%	40%	28%
	15%	20"	32%	30%	30%	35%	40%	28%
	18%	21"	33%	30%	29%	34%	40%	28%
	20%	22"	30%	30%	25%	36%	40%	28%
Shore-Härte	55D	64A	79A	87A	-	37D	48D	55D
100 % Modul, MPa	-	2,9	4,7	6,3	8,7	9,5	14,0	19,3
U.T.S., MPa	-	6,3	7,0	8,9	11,0	11,5	13,8	17,0
U.E., %	-	400	330	400	420	430	410	270
T.S., %	-	5	17,5	25	32,5	41	55	*

- Keine Prüfung erfolgt

* Der Prüfkörper brach während der Prüfung

Beispiel II

Verschnitte von (A) und (B) wurden auf ähnliche Art und Weise wie in Beispiel I beschrieben hergestellt, außer daß eine unterschiedliche Menge HDPEX verwendet wurde. Es wurden im allgemeinen höhere Anteile von (B) : (A) eingesetzt. Verhältnisse und Prüfungsergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Die in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß zwei von fünf Prüfkörpern, die ein Verhältnis von (B) : (A) in Höhe von 94,6 aufwiesen, die Formbeständigkeitsprüfung in Wärme (Zusammensetzung 10) durchliefen, wobei sie eine Formbeständigkeit in Wärme zeigten, die die von SANTOPRENE^(R) 201-64-Kautschuk allein weit übertraf. Bei Zusammensetzung 11, mit einem Verhältnis von (B) : (A) von 91:9, passierten fünf der fünf Prüfkörper die Formbeständigkeitsprüfung in Wärme.

Beispiel III

Um den Einfluß des Vulkanisationsumfanges auf die Eigenschaften der Zusammensetzung zu untersuchen, wurde ein Verschnitt von dynamisch vulkanisiertem EPDM-Kautschuk in Propylen hergestellt, in dem die Masseprozent der Kautschukmischung 83 % und die Masseprozent der kontinuierlichen Propylenphase 17 % betragen. Zur Herstellung eines teilweise vulkanisierten Kautschuks wurde der Anteil an Phenolharz im Kautschuk auf 25 % der normalen Menge reduziert. Um den Grad der Vulkanisation zu bestimmen, wurde der resultierende Verschnitt hinsichtlich Ölabsorption geprüft, indem die Probe 70 Stunden in ASTM-Öl Nr. 2 bei einer Temperatur von 70 °C eingetaucht wurde. Die Probe erreichte eine Massezunahme von 34,1 % (im Vergleich zu 26,0 % bei einem vollständig vulkanisierten Gegenstück und 76,2 % bei einem unvulkanisierten Gegenstück).

Die Zusammensetzungen wurden durch Mischen von HDPEX und Beschleuniger mit den entsprechend oben hergestellten unvulkanisierten, teilweise vulkanisierten und vollständig vulkanisierten Verschnitten auf die gleiche Weise wie zuvor herge-

Tabelle II

Zusammensetzung	9	10	11	12	13	14
(A) HDPEX	100					
Beschleuniger	5					
(B) SANTOPRENE(R) 201-64						
Kautschuk	-	1733	1000	633	450	340
Verhältnis, (B) : (A)						
auf der Grundlage von 100	0	94:6	91:9	86:14	82:18	77:23
<u>Formbeständigkeit in</u>						
<u>Wärme, 200 °C</u>	30%	28"	40%	35%	35%	25%
	30%	1'18"	40%	35%	35%	30%
	30%	2'50"	45%	40%	35%	30%
	35%	40%	45%	40%	35%	-
	40%	45%	45%	40%	35%	-
Shore - Härte	61D	73A	79A	83A	86A	90A
100 % Modul, MPa	28,3	3,6	4,4	5,2	6,1	7,1
U.T.S., MPa	19,2	6,8	7,6	8,0	8,4	9,6
U.E., %	1840	390	385	380	360	390
T.S., %	*	11	15	20	25	27,5

- Keine Prüfung erfolgt

* Der Prüfkörper brach während der Prüfung

Tabelle III

Zusammensetzung	15	16	17	18	19	20
(A) HDPEX	100					
Beschleuniger	5					
(B) Unvulkanisierter EPDM/PP-Verschnitt	400	-	-	-	-	-
Teilweise vulkanisierter Verschnitt	-	400	233	150	67	-
Vollständig vulkanisierter Verschnitt	-	-	-	-	-	400
Verhältnis von (B) : (A) auf der Grundlage von 100	80:20	80:20	70:30	60:40	40:60	80:20
<u>Formbeständigkeit in Wärme, 200 °C</u>						
10"	10"	35%	25%	24%	33%	40%
10"	10"	30"	28%	25%	33%	40%
10"	10"	37"	25%	26%	30%	40%
10"	10"	2'30"	25%	25%	35%	40%
10"	10"	1'30"	24%	25%	30%	40%
Shore-Härte	80A	84A	35D	48D	48D	89A
100 % Modul, MPa	4,2	7,3	9,7	11,6	15,7	6,7
U.T.S., MPa	5,1	9,1	10,5	12,4	14,9	10,0
U.E., %	413	282	215	365	290	315
T.S., %	30	22,5	34	40	50	20

stellt. Die Verhältnisse und Prüfergebnisse werden in Tabelle III gezeigt.

Die Ergebnisse in Tabelle III zeigen, daß, während sich ein teilweise vulkanisierter Verschnitt (B) in den Zusammensetzungen als wirksam erwies, derselbe jedoch nicht ebenso wirksam ist wie ein vollständig vulkanisierter Verschnitt (B). Unvulkanisierter Verschnitt (B) ist in der verwendeten Menge ein schlechter Erfolgsförderer.

Wenn man Zusammensetzungen, die unvulkanisierte (15), teilweise vulkanisierte (16) und vollständig vulkanisierte (20) Verschnitte mit einem gleichen Verhältnis von (B) : (A) enthalten, vergleicht, zeigt sich der Einfluß des Vulkanisationsgrades.

Die Zusammensetzung mit dem teilweise vulkanisierten Verschnitt (16) zeigt ein Grenzverhalten bei der Formbeständigkeitsprüfung in Wärme, doch Zusammensetzung 17 mit einem 70:30-Verhältnis von (B) : (A) ergibt recht gute Leistungswerte.

Bei weiteren Versuchen wurden Zusammensetzungen hergestellt, die den unvulkanisierten Verschnitt (B) in unterschiedlichen Verhältnissen von (B) : (A) enthielt. Es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzungen sogar bei Verhältnissen von 40:60 und 20:80 eine schlechte Formbeständigkeit in Wärme zeigten, während die Härtewerte dieser Zusammensetzungen (45D und 50D) nicht viel niedriger waren als die der Kontrollen, die Verschnitt (B) nicht enthielten. Die daraus resultierende Schlußfolgerung ist, daß der Kautschuk in Verschnitt (B) mindestens teilweise vulkanisiert sein muß.

Beispiel IV

Für Vergleichszwecke wurden mehrere andere thermoplastische Elastomere als mögliche Austauschmaterialien für Verschnitt (B) untersucht. Bestimmte hydrierte Blockcopolymere von Styren und Butadien, die von Shell unter den Bezeichnungen Kraton G-7720 und G-7820 verkauft werden, wurden geprüft, ebenso wie TPR-5490, TPR-1600, TPR-1700 und TPR-1900, die von B.P. angeboten werden. Die letzteren Materialien sind offensichtlich Verschnitte von Polypropylen und EPDM-Kautschuk, in denen der Kautschuk teilweise vulkanisiert sein kann. Bei den TPRs wird davon ausgegangen, daß sie 71 %, 38 %, 51 % beziehungsweise 84 % Polypropylen enthalten.

Die verschiedenen thermoplastischen Elastomere wurden mit HDPEX verschnitten und wie zuvor geprüft. Anteile und Prüfergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle IV zeigen, daß zufriedenstellende Ergebnisse (vom Standpunkt der Formbeständigkeit in Wärme aus betrachtet) durch die Verwendung von einigen der TPR- und KRATON-Materialien anstelle von (B) erzielt wurden. Keine dieser Zusammensetzungen, die angemessene Werte für die Formbeständigkeit in Wärme zeigte, war flexibel oder wies eine mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vergleichbare Härte auf.

Tabelle IV

Zusammensetzung	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
(A) HDPEX	100												
Beschleuniger	5												
(B) TPR 5490	25												
TPR 1600	-	233	150										
TPR 1700	-			233	150								
TPR 1900	-					233	150	67					
KRATON G-7720	-								233	150			
KRATON G-7820	-										233	150	
Verhältnis, (B):(A) auf der Grundlage von 100		20:80	70:30	60:40	70:30	60:40	70:30	60:40	40:60	70:30	60:40	70:30	60:40
<u>Formbeständigkeit</u> <u>in Wärme, 200 °C</u>	5'	55"	16"	3'	46%	34"	2'3"	25%	2'5"	14'59"	3'	33%	
	6'18"	5'10"	43%	7'50"	50%	36"	2'27"	25%	4'49"	45%	3'20"	33%	
	7'23"	12'10"	43%	55%	50%	36"	7'19"	25%	11'19"	50%	60%	33%	
	77%	55%	46%	55%	50%	37"	1'13"	25%	13'	55%	63%	33%	
	88%	55%	47%	60%	55%	57%	75%	30%	93%	56%	70%	33%	
	530	300	350	340	390	420	460	550	400	460	510	530	
Shore-Härte	*	5,3	6,9	6,5	7,9	*	*	*	6,4	8,5	9,3	11,0	
100 % Modul, MPa	10,9	5,1	7,3	6,8	8,2	7,6	8,3	11,1	11,3	12,4	12,2	12,4	
U.T.S., MPa	100	245	390	290	370	65	50	*	-	-	-	-	
U.E., %	*	36	45	40	47,5	*	*	*	42,5	50	42,5	*	
T.S., %													

- 16 -

283407

Beispiel V

Um den Einfluß der Zugabe von entweder nur Polypropylen oder unvulkanisiertem EPDM zu HDPEX zu untersuchen, wurde eine Reihe von Zusammensetzungen hergestellt, die die Materialien für Verschnitt (B) substituieren sollten. Die Anteile und Prüfergebnisse werden in Tabelle V gezeigt.

Tabelle V

Zusammensetzung	33	34	35	36
(A) HDPEX	100-----			
Beschleuniger	5-----			
(B) EPDM-Kautschuk	43	67	-	-
Polypropylen	-	-	67	100
Verhältnis von (B) : (A) auf der Grundlage von 100	30:70	40:60	40:60	50:50
<u>Formbeständigkeit in</u> <u>Wärme, 200 °C</u>	8'13"	3'45"	40%	1'
	14'10"	9'	46%	1'
	20%	11'	53%	1'10"
	25%	14'	57%	1'20"
	30%	15%	60%	2'30"
Shore-Härte	470	410	640	650
100 % Modul, MPa	11,5	8,6	31,0	31,6
U.T.S., MPa	11,4	8,8	23,2	31,4
U.E., %	2750	1740	420	200

Die Ergebnisse in Tabelle V zeigen, daß weder EPDM-Kautschuk noch Polypropylen allein zufriedenstellende Additive sind, um die vernetzte Polyethylenzusammensetzung ohne Beeinträchtigung der Formbeständigkeitseigenschaften in Wärme zu erweichen oder zu verdünnen.

Beispiel VI

Um den Einfluß der Verwendung eines Verschnittes (B) mit einem höheren Verhältnis der kontinuierlichen Polyolefinphase zu den Kautschukpartikeln zu untersuchen, wurde eine Reihe von Zusammensetzungen unter Verwendung von SANTOPRENE(R) 201-80-Kautschuk hergestellt, wobei der Masseanteil der kontinuierlichen Phase etwa 23 % und der der Kautschukmischung etwa 77 % betrug; bei SANTOPRENE(R) 203-40-Kautschuk betrug der Masseanteil der kontinuierlichen Phase 44 % und der der Kautschukmischung 56 %. Die Zusammensetzungen wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und geprüft. Die Anteile und Prüfergebnisse werden in Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

Zusammensetzungen	37	38	39	40	41
(A) HDPEX	100	-----	-----	-----	-----
Beschleuniger	5	-----	-----	-----	-----
(B) 201-80	900	400	-	-	-
203-40	-	-	400	233	150
Verhältnis (B) : (A), auf der Grundlage von 100	90:10	80:20	80:20	70:30	60:40
<u>Formbeständigkeit in Wärme, 200 °C</u>	33"	40%	25"	2'30"	70%
	38"	45%	27"	3'10"	70"
	45"	48%	27"	4'40"	70%
	55"	50%	30"	70%	71%
	2'25"	51%	33"	76%	72%
Shore-Härte	31D	36D	48D	51D	52D
100 % Modul, MPa	6,3	7,8	10,4	11,7	12,5
U.T.S., MPa	11,1	11,0	16,9	15,2	17,4
U.E., %	490	480	540	460	535
T.S., %	20	30	40	47	-

Die Ergebnisse in Tabelle VI zeigen, daß die höhere Mengen der kontinuierlichen Polypropylenphase enthaltenden Verschnitte, während sie zwar effektiv sind, jedoch nicht so effizient sind, wie die Verschnitte mit den niedrigeren Propylenanteilen. Da die Verschnitte selbst härter sind, ist ihre Erweichungswirkung auf die Zusammensetzung geringer. Das heißt also, daß geringere Mengen verwendet werden können, wobei noch die Prüfung auf Formbeständigkeit in Wärme bestanden wird.

Versuche, bei denen ein Verschnitt von vulkanisierten Nitrilkautschukpartikeln in einer kontinuierlichen Phase von Polypropylen als Verschnitt (B) eingesetzt wurde, waren ebenfalls bei der Herstellung einer Zusammensetzung erfolgreich, die unter Verwendung des Verhältnisses (B) : (A) von 80:20 die Prüfung auf Formbeständigkeit in Wärme bestand.

Obgleich die Erfindung anhand von typischen Beispielen veranschaulicht wurde, ist sie jedoch nicht darauf beschränkt. Veränderungen und Modifikationen der zum Zwecke der Offenbarung gewählten erfindungsgemäßen Beispiele können vorgenommen werden, sofern sie keine Abweichungen vom Wesen und Umfang der Erfindung darstellen.