



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 21 876 T2 2004.12.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 922 732 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 21 876.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 123 319.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 08.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.06.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 25.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.12.2004

(51) Int Cl.⁷: C08L 77/00

C08L 77/06, C08L 7/00

(30) Unionspriorität:
987989 10.12.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
**Advanced Elastomer Systems, L.P., Akron, Ohio,
US**

(72) Erfinder:
**Venkataswamy, Krishna, Akron, Ohio 44333, US;
Horron, Jacques, 4130 Tilff, BE**

(74) Vertreter:
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische Elastomer-Dreikomponentenzusammensetzung aus Thermoplast, funktionalisiertem Ethylen- oder Dien-Polymer und bromiertem p-Methylstyrol-Copolymer**

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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat, das ein verbessertes Hochtemperaturverhalten aufweist, während es hervorragende Dehnungsmerkmale beibehält. Die hier offenbarten thermoplastischen Vulkanisate umfassen eine polare, thermoplastische Phase, ein kautschukartiges Polymer auf der Grundlage eines Ethylen-Diens und einen funktionalisierten, olefinischen Kautschuk, wie ein bromiertes Copolymer von para-Methylstyrol und Isobutylens. Ein thermoplastisches Vulkanisat ist gewöhnlich als Blend von Polymeren definiert, das auf dieselbe Weise wie ein thermoplastisches Material verarbeitet werden kann, dessen Eigenschaften und dessen Verhalten aber denjenigen eines vulkanisierten Kautschuks ähnlich sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Thermoplastische Vulkanisate auf der Grundlage von kristallinen Polyolefin-Thermoplasten und vulkanisierten Polyolefinkautschuken haben eine weite kommerzielle Verwendung gefunden. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts der kristallinen, thermoplastischen Polyolefinphase können diese Vulkanisate auf Einsatztemperaturen unterhalb von 150°C beschränkt sein. Aufgrund der im Wesentlichen kohlenwasserstoffartigen Beschaffenheit beider Phasen dieser thermoplastischen Vulkanisate weisen sie ein starkes Quellen in Kohlenwasserstofföl wie in dem Öl ASTM#3 auf. Daher wäre es wünschenswert, ein thermoplastisches Vulkanisat aus einem polaren Thermoplasten mit einem Kautschuk mit einer Polarität zu entwickeln, die ausreichend ist, um ein Quellen mit Kohlenwasserstoffölen zu minimieren. US-A-5 574 105 beschreibt ein thermoplastisches Triblend-Elastomer mit einer höheren Gebrauchstemperatur, das eine thermoplastische Polyamidphase, eine kristalline Polyolefinphase und ein bromiertes Copolymer von para-Methylstyrol und Isobutylens einschließen kann. Das Patent definiert weiterhin einen Verträglichmacher wie denjenigen, der aus dem Produkt der Reaktion eines Polyamids (Nylon) mit einem carboxyfunktionalisierten Polypropylen durch das Schmelzvermischen von Nylon 6 mit einem Propylen, an das 0,1 bis 2,0 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepropft sind. Diese Zusammensetzungen weisen eine sehr gute Dehnung auf. Sie weisen relativ hohe Shore-D-Härten auf.

[0003] U5-A-5 003 003 und 5 525 668 (eine Ausscheidung der ersten) beschreiben thermoplastische Elastomerzusammensetzungen aus dem Dispergieren einer funktionalisierten EPM oder EPDM enthaltenden Polymonoolefin-Elastomerphase in einem Polyamidharz. Die Funktionalisierung des EPM oder EPDM verbessert die Verträglichkeit des EPM oder EPDM mit dem Polyamid und führt zu verbesserten Eigenschaften für daraus hergestellte thermoplastische Vulkanisate. Obwohl diese Zusammensetzungen eine wünschenswerte polare, thermoplastische Phase aufweisen, haben sie dennoch eine im Wesentlichen nichtpolare Kohlenwasserstoff-Kautschukphase, die zu einem starken Quellen in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln fähig ist.

[0004] US-A-5 244 961 und 5 453 465 (eine Ausscheidung der ersten) offenbaren thermoplastische Polyamid-Zusammensetzungen, die mit einem elastomeren, halogenhaltigen Copolymer aus einem C₄-C₇-Isomonoolefin und einem para-Alkylstyrol modifiziert sind. In den Patenten ist die Erwünschtheit spezieller Metallverbindung aufgeführt, die dazu in der Lage sind, Halogenwasserstoffe zu absorbieren oder damit zu reagieren.

[0005] US-A-5 238 992 beschreibt eine thermoplastische Zusammensetzung, die ein Polyamid und ein gepropftes Copolymer eines Isomonoolefins und eines Alkylstyrols, wie ein gepropftes Maleinsäureanhydrid-Copolymer von Isobutylens und para-Methylstyrol, umfasst. WO-A-92/025 82, veröffentlicht am 20. Februar 1992 und an Advanced Elastomers Systems abgetreten, beschreibt thermoplastische Zusammensetzungen, die ein Blend aus einem thermoplastischen Konstruktionsharz, bei dem es sich um ein Polyamid handeln kann, und einem halogenhaltigen Copolymer aus einem C₄-C₇-Isomonoolefin und einem para-Alkylstyrol umfassen.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Es werden thermoplastische Blends aus einem polaren, thermoplastischen Konstruktionspolymer, z. B. einem Polyamid, einem funktionalisierten Ethylen und einem halogenierten Copolymer von para-Methylstyrol und Isobutylens beschrieben. Diese Blends können dynamisch vulkanisiert sein, was zu einem thermoplastischen Vulkanisat mit einer Reißdehnung führt, die höher als diejenige ist, die normalerweise mit bisherigen Blends aus einem Polyamid und einem halogenierten Copolymer von para-Methylstyrol und Isobutylens erreicht wird. Wünschenswerterweise umfassen diese Blends und Vulkanisate kautschukartige Polymere von Ethylen, die seitenständige Carboxyl-, Epoxy-, Hydroxyl- oder Amingruppen oder ein seitenständiges Anhydrid von zwei Carboxylgruppen haben können, oder einen epoxydierten natürlichen Kautschuk oder epoxidierte Polydienkautschuke oder Blends davon. Beispiele für die kautschukartigen Grund-Ethylenpolymere umfassen

Ethylen-Acryl-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere etc. Beispiele für Polyamide umfassen Nylon 6, Nylon 12, Nylon 6,6 etc. mit Extrusions- oder Schmelzqualitäten.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] In einer ersten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches, durch dynamische Vulkanisation erhältliches Vulkanisat, umfassend:

- a) eine polare, thermoplastische Phase, umfassend ein Polyamid oder ein Block-Copolymer davon oder eine Mischung davon, gegebenenfalls endverkappt;
- b) wenigstens ein teilweise vulkanisiertes erstes olefinisches, kautschukartiges Ethylenpolymer mit 50 bis 75 Gew.-% Repetiereinheiten aus Ethylen, wobei die restlichen Repetiereinheiten aus Propylen-Monomer und gegebenenfalls aus einem Polyen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, das mit wenigstens einer Carbonsäure-, Epoxy-, Hydroxyl- oder Amingruppe oder einer seitenständigen Gruppe, bei der es sich um ein Anhydrid von zwei Carbonsäuregruppen handelt, oder Kombinationen davon funktionalisiert ist, bestehen;
- c) wenigstens ein teilweise vulkanisiertes, halogeniertes, kautschukartiges Copolymer eines para-Alkylstyrols und eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen.

[0008] In einer zweiten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Vulkanisats, umfassend das Schmelzvermischen

- a) eines polaren, thermoplastischen Polyamids oder eines Block-Copolymers davon oder einer Mischung davon, gegebenenfalls endverkappt,
- b) eines ersten olefinischen, kautschukartigen Polymers mit 50 bis 75 Gew.-% Repetiereinheiten aus Ethylen, wobei die restlichen Repetiereinheiten aus Propylenmonomer und gegebenenfalls aus einem Polyen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, das mit wenigstens einer Carbonsäure-, Epoxy-, Hydroxyl- oder Amingruppe oder einer seitenständigen Gruppe, die ein Anhydrid oder zwei Carbonsäuregruppen ist, oder Kombinationen davon funktionalisiert ist, bestehen;
- c) eines halogenierten Copolymers eines para-Alkylstyrols und eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, und die entweder getrennt oder gleichzeitig wenigstens teilweise erfolgende Vulkanisierung des ersten olefinischen Polymers und des halogenierten Copolymers durch dynamische Vulkanisation.

Konstruktionsharz

[0009] Die in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendete Konstruktionsharze sind amorphe oder teilkristalline Materialien mit einer gewöhnlich polaren Beschaffenheit und einer Glasübergangstemperatur (Tg) oder einem Schmelzpunkt (Tm) von 150°C bis 275°C und vorzugsweise 200°C bis 250°C. Sie können einzeln oder in Kombination verwendet werden und sind aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyester, Polysulfonen, Polylactonen, Polyacetalen, Acrylnitril-Butadien-Styrol- (ABS-)Harzen, Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfid (PPS), Styrol-Acrylnitril- (SAN-)Harzen, Styrol-Maleinsäure-Polymeren (SMA) und aromatischen Polyketonen ausgewählt. Bevorzugte thermoplastische Konstruktionsharze sind Polyamide. Bei den noch mehr bevorzugten Polyamiden handelt es sich um Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6,12 und Mischungen oder Copolymeren davon.

[0010] Geeignete thermoplastische Polyamide (Nylons) umfassen kristalline oder harzartige Polyamide (einschließlich Copolymeren, Block-Copolymeren und Terpolymeren) mit Amid-Repetiereinheiten innerhalb der Polymerkette. Wenn Block-Polyamid-Copolymere verwendet werden, haben sie wünschenswerterweise wenigstens 40, 60 oder 75 Gew.-% Amid-Repetiereinheiten. Polyamide können durch die Polymerisation von einem oder mehreren ε-Lactamen mit 3 oder 4 bis 12 und vorzugsweise 5 oder 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Caprolactam, Pyrrolidon, Lauryllactam und Aminoundecansäurelactam, oder einer Aminosäure oder durch die Kondensation von zweibasigen Säuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, noch wünschenswerter von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Nylons sowohl mit faserbildender als auch von Formpressqualität sind geeignet. Beispiele für solche Polyamide sind Polycaprolactam (Nylon 6), Polylauryllactam (Nylon 12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon 6, 6), Polyhexamethylenazelamid (Nylon 6, 9), Polyhexamethylensebacamid (Nylon 6, 10), Polyhexamethylenisophthalimid (Nylon 6, IP) und das Kondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure (Nylon 11). Zusätzliche Beispiele für zufriedenstellende Polyamide (insbesondere diejenigen mit einem Erweichungspunkt von weniger als 275°C) sind in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Band 18, S. 406–409, und in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. Auflage, Band 11, S. 445–450, beschrieben. Kommerziell erhältliche thermoplastische Polyamide können in der Praxis dieser Erfindung vorteilhaft verwendet werden, wobei lineare, kristalline Polyamide mit einem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt zwischen 160°C und 230°C bevorzugt sind.

[0011] Ein endverkapptes Polyamid kann im thermoplastischen Vulkanisat statt eines herkömmlichen Polyamids verwendet werden. Diese sind wünschenswerterweise zu wenigstens 70, 80 oder 90 mol-% endverkappt.

Bromiertes Copolymer von p-Methylstyrol und Isobutylen

[0012] Ein bevorzugter Kautschuk für diese Zusammensetzungen ist ein halogeniertes Copolymer, das aus der Polymerisation eines para-Alkylstyrols mit 9 bis 12 Kohlenstoffatomen stammt, und ein Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen. Diese Copolymeren sind in U5-A-5 162 445 vollständiger beschrieben. Eine besonders bevorzugte Spezies ist ein halogeniertes Copolymer von Isobutylen und para-Methylstyrol, und ein bevorzugtes Halogen ist Brom. Wünschenswerterweise stellt das Isobutylen 99 bis 88 Gew.-% des Copolymers, noch wünschenswerter 98 bis 92 Gew.-% dar. Wünschenswerterweise stellt das para-Methylstyrol 1 bis 12 Gew.-% des Copolymers und noch wünschenswerter 2 bis 8 Gew.-% dar. Wünschenswerterweise stellt das Brom 0,1 bis 5 und noch wünschenswerter 0,1 bis 2,5 Gew.-% des halogenierten Copolymers dar. Die nicht-halogenierten Copolymerkomponenten (Repetiereinheiten) stellen 92 bis 99 Gew.-%, noch wünschenswerter 92 bis 97 Gew.-% und vorzugsweise von 92,5 bis 95 Gew.-% des halogenierten Copolymers dar. Diese halogenierten Copolymeren sind gewöhnlich mit vielen herkömmlichen Kautschuken (z. B. EPDM, natürlichem Kautschuk, halogeniertem Butylkautschuk etc.) verträglich. Die nichthalogenierte Form der Copolymeren aus einem para-Alkylstyrol und Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen ist in den meisten Vernetzungsreaktionen signifikant weniger reaktiv. Diese nichthalogenierten Copolymeren können in die halogenierte Komponente (z. B. Copolymeren aus einem para-Alkylstyrol und von Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen) eingeschlossen sein, wo sie als polymere Weichmacher für die Vernetzungskomponente dienen.

Olefinisches, kautschukartiges Polymer

[0013] Es ist gefunden worden, dass die olefinischen, kautschukartigen Polymere, die Polymere von 2 oder mehr verschiedenen Monomeren einschließen, zu Erhöhungen der Reißfestigkeit, des Moduls und der Dehnung des resultierenden dynamischen Vulkanisats führen. Der Begriff "olefinisches, kautschukartiges Polymer" wird für die Zwecke dieser Beschreibung dahingehend interpretiert, dass damit ein olefinisches, kautschukartiges Polymer gemeint ist, das von einem halogenierten Copolymer von p-Alkylstyrol und einem Isomonoolefins von 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, das als getrennte Komponente beschrieben wird, verschieden ist. Diese Copolymeren haben entweder seitenständige oder terminale Carboxyl-, Hydroxyl-, Amin- oder Epoxygruppen oder daran seitenständige oder terminale Anhydride von Carboxylgruppen oder jede Kombination davon. Olefinische, kautschukartige Copolymeren umfassen Polymere von zwei oder mehr Monoolefins mit 2 bis 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit einem Polyen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Hexadien, Ethylennorbornen und Vinylnorbornen. Spezielle Beispiele umfassen EPR (Ethylen-Propylen-Polymeren) und EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Polymeren). Die Ethylen-Copolymeren können alternativ durch eine Funktionalisierung mit Hydroxyl-, Amin- oder Epoxygruppen funktionalisiert sein.

[0014] Diese Polymere haben wünschenswerterweise ausreichende Mengen von Nicht-Ethylen-Repetiereinheiten, so dass sie bei 25°C kautschukartig und nicht thermoplastisch sind. Gewöhnlich sind 50 bis 75 Gew.-% der kautschukartigen Ethylenpolymere Repetiereinheiten von Ethylen. Beim Rest, z. B. 25 bis 50 Gew.-%, handelt es sich wünschenswerterweise um Repetiereinheiten eines anderen Monoolefins mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, und im Fall von EPDM um einen kleinen Prozentwert von Repetiereinheiten, z. B. 1 bis 10 Gew.-%, eines nichtkonjugierten Dien. Diese Polymere werden bei Bedarf mit Carboxylgruppen oder deren Anhydriden durch drei verschiedene Techniken funktionalisiert. Die Techniken zur Funktionalisierung der Ethylen-Copolymeren mit Carboxyl- oder Anhydridgruppen umfassen die Copolymerisation einer kleinen Menge von Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen enthaltenden Monomeren mit den anderen Monomeren des Copolymers. Beispiele für solche Monomere, die mit Ethylen copolymerisiert werden können, umfassen Acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure etc. Diese Carboxylgruppen oder Anhydride von zwei Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren haben wünschenswerterweise 3 bis 12 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere Kohlenstoff-Doppelbindungen.

[0015] Eine zweite Technik zur Einarbeitung von Carboxylgruppen oder deren Anhydride in diese Copolymeren erfolgt durch das Propfen eines vorgebildeten Copolymers mit einem carboxylhaltigen Monomer, wie oben beschrieben ist. Ein bevorzugtes Propfmonomer ist Maleinsäureanhydrid, das zweckdienlicherweise bei erhöhten Temperaturen und unter Verwendung von radikalergen Substanzen wie Peroxiden auf Ethylen-Propylen-Copolymeren (EPR) oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren (EPDM) gepropft wird. Diese mit Maleinsäureanhydrid gepropften Polymere sind kommerziell erhältlich oder können in einer herkömmlichen Mischvorrichtung wie Brabender™-, Banbury™- oder Doppelschnecken-Extrudern oder anderen Mischextrudern hergestellt werden.

[0016] Ein drittes Verfahren zur Funktionalisierung der kautschukartigen Ethylenpolymere besteht in der Anwendung einer hohen Scherung in der obigen Mischvorrichtung zum Aufbrechen der Polymere in Gegenwart dieser oben beschriebenen, eine Carboxylgruppe oder Carboxylgruppen oder Anhydride davon enthaltenden Monomere. Dadurch ist ein Ppropfen der Monomere an den oder neben den durch das Aufbrechen gebildeten Kettenenden gewährleistet.

[0017] Es ist wünschenswert, dass olefinische Polymere keine ausreichende Kristallinität einschließen, um den Erhalt der gewünschten kautschukartigen Eigenschaften in einem thermoplastischen Vulkanisat auszuschließen. Die Menge der Repetiereinheiten, die Carboxy- und/oder Anhydridgruppen, falls vorhanden, enthalten, beträgt wünschenswerterweise 0,01 oder 0,1 mol-% bis 5 mol-% der gesamten Repetiereinheiten des Copolymers. Ein noch wünschenswerter Bereich von Repetiereinheiten enthaltenden Carboxylgruppen und/oder Anhydriden davon beträgt von 0,2 oder 0,5 bis 2 mol-%, bezogen auf die gesamten Repetiereinheiten des olefinischen, kautschukartigen Polymers.

[0018] Der Konstruktionsthermoplast beträgt vorzugsweise 10 bis 90 phr, noch wünschenswerter 20 bis 80 phr und vorzugsweise 30 oder 40 bis 60 oder 70 phr, wobei phr Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks ist.

[0019] Der Kautschuk besteht aus dem olefinischen, kautschukartigen Polymer, das gegebenenfalls mit einer Carboxyl-, Anhydrid-, Hydroxyl-, Amin- oder Epoxygruppe funktionalisiert ist, und einem halogenierten Copolymer eines para-Alkylstyrols und eines Isomonoooleins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen. Das olefinische, kautschukartige Polymer ist wünschenswerterweise in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5, bezogen auf das halogenierte Copolymer von p-Alkylstyrol und Isomonoolefins, noch wünschenswerter von 10 : 90 bis 90 : 10 und vorzugsweise von 20 : 80 bis 80 : 20 vorhanden.

[0020] Es kann ein endverkapptes Polyamid verwendet werden, das gegenüber dem halogenierten Copolymer aus einem para-Alkylstyrol und einem Isomonoolein mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen weniger reaktiv ist. Die endverkappten Polyamidpolymere weisen dahingehend einige Ähnlichkeiten zu den carboxylierten oder anhydrafunktionalisierten kautschukartigen Ethylen- oder Dienpolymeren auf, dass sie die Wechselwirkung mit der thermoplastischen Phase, z. B. Polyamiden mit den funktionalisierten olefinischen Kautschuken, z. B. halogenierten Copolymeren aus einem para-Alkylstyrol und Isomonooleins, vermindern. Es sei darauf hingewiesen, dass die Zugabe von carboxylierten oder durch Anhydrid funktionalisierten Copolymeren von Ethylen in den begleitenden Daten zu einer höheren Reißfestigkeit, einer höheren prozentualen Dehnung und einem höheren Modul als beim bloßen Endverkappen des Polyamids führte.

[0021] Ohne die olefinischen, kautschukartigen, gegebenenfalls funktionalisierten Polymere kann die thermoplastische Phase, z. B. Polyamid, möglicherweise in einem unerwünschten Ausmaß mit dem halogenierten Copolymer aus einem para-Alkylstyrol und einem Isomonoolein reagieren. Diese Reaktionen zwischen der thermoplastischen Phase und der Kautschukphase sind wünschenswert, wenn sie in einem kleinen Ausmaß erfolgen, führen aber oft zu unerwünschten Eigenschaften, wenn sie übermäßig erfolgen.

Härtungssysteme

[0022] Die Elastomer- (Kautschuk- und kautschukartige Polymer-)Komponente des thermoplastischen Vulkanisats wird gewöhnlich wenigstens teilweise vulkanisiert oder vernetzt. Für die Fachleute sind die geeigneten Mengen, Typen von Härtungssystemen und Vulkanisationsbedingungen, die zur Durchführung der Vulkanisation der Kautschukkomponente erforderlich sind, ersichtlich. Die Kautschukkomponente kann unter Verwendung von verschiedenen Mengen an Härtungsmittel, variierenden Temperaturen und einer variierenden Härtungszeit vulkanisiert werden, wodurch die optimale Vernetzungsdichte für jede spezielle Anwendung erhalten wird. Jedes bekannte Härtungssystem kann verwendet werden, solange es zur Verwendung unter den Vulkanisationsbedingungen für den Kautschuk oder Kombination der verwendeten Kautschuke geeignet ist und mit der thermoplastischen Konstruktionskomponente verträglich ist. Für die Zwecke dieser Anmeldung ist ein Härtungsmittel, das mit der thermoplastischen Konstruktionskomponente verträglich ist, als Härtungsmittel definiert, das die thermoplastische Konstruktionskomponente nicht zerstört und nicht zu einer übermäßigen Entwicklung von ausreichend flüchtigen Komponenten führt, die die physikalischen Eigenschaften des resultierenden thermoplastischen Vulkanisats verschlechtern. Diese Verbindungen neigen dazu, vom halogenierten Polymer abgegebenes Halogen zu absorbieren und zu deaktivieren. Die in dieser Erfindung brauchbaren Härtungsmittel umfassen MgO, ZnO, Schwefel, Schwefeldonoren, HVA-2(N,N'-m-phenyldimaleimid), Vantox MTI (2-Mercaptotolylimidazol), Metallocide, Harzsysteme, Maleimide, Azonitrile, Peroxide sowohl mit als auch ohne Beschleunigungsmittel und Hilfsmittel. Phenolharz-Härtungsmittel werden zur Herstellung von thermo-

plastischen Vulkanisaten der Erfindung verwendet, und solche Härtungssysteme sind im Fachgebiet und in der Literatur der Vulkanisierung von Elastomeren wohlbekannt. Eine in U.S.-A-5 672 660 offenbare Härtung durch Hydrosilylierung kann ebenfalls verwendet werden. Die Verwendung von phenolischen Härtungsmitteln ist in US-A-4 311 628 vollständiger beschrieben.

Additive

[0023] Die thermoplastischen Vulkanisate der vorliegenden Erfindung können verstärkende und nicht verstärkende Füllmittel, Weichmacher für das polare, thermoplastische Konstruktionsharz und Kautschuk, Oxidationschutzmittel, Stabilisatoren, Kautschuk-Verarbeitungsöle, Extenderöle, Gleitmittel, Antiblockmittel, Antistatika, Wachse, Treibmittel, Pigmente, flammhemmende Mittel und andere im Fachgebiet des Compoundierens von Kautschuken bekannte Verarbeitungshilfsmittel einschließen. Die Additive können während der Herstellung des thermoplastischen Vulkanisats oder während der Herstellung der fertigen Zusammensetzung oder während beider mit der Maßgabe zugegeben werden, dass die Gesamtmenge der Additive 100 phr, noch mehr bevorzugt 25 oder 50 phr nicht übersteigt.

[0024] Füllmittel und Extender, die verwendet werden können, umfassen herkömmliche Anorganika wie Calciumcarbonat, Tone, Siliciumdioxid, Talk, Titandioxid, Ruß und dergleichen. Bei den Kautschuk-Verarbeitungsölen handelt es sich gewöhnlich um paraffinische, naphthenische oder aromatische Öle, die von Petroleumfraktionen stammen. Der Typ, der gewöhnlich zusammen mit dem speziellen, im thermoplastischen Vulkanisat verwendeten Kautschuk verwendet wird, und die Menge basieren auf dem gesamten Kautschukgehalt und können von 0 bis 100, 150 oder 200 phr (Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Kautschuks) reichen.

Beispiele

[0025] Das thermoplastische Vulkanisat kann durch das Vermischen des polaren, thermoplastischen Konstruktionspolymers, des halogenierten Copolymers eines p-Alkylstyrols und eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen und des funktionalisierten, olefinischen, kautschukartigen Polymers in einem Brabender-Mischer mit einer Kapazität von 60 cm³ bei einer Temperatur von 220 bis 260°C hergestellt werden. Die Drehzahl des Mischers liegt im Bereich von 60 bis 200 U./min. Für die drei Hauptkomponenten kann jede Zugabereihenfolge verwendet werden. Nachdem die Komponenten gut dispergiert sind, wird das Härtungssystem zugegeben, um die dynamische Vulkanisation zu initiieren. Das Mischen wird fortgesetzt, bis ein Maximum des Misch-Drehmoments anzeigt, dass eine Vulkanisation erfolgt ist. Dies erfolgt gewöhnlich zwischen 1 und 5 min. Das Mischen wird gewöhnlich für 1 bis 5 min, nachdem das maximale Drehmoment bei der Mischvorrichtung festgestellt wurde, fortgesetzt. Die vulkanisierte Zusammensetzung wird aus dem Mischer entfernt, im kalten Zustand gepresst, und dann für ein weiteres, bei 220–260°C und 1 bis 2 min erfolgendes Mischen wieder in den Mischer gefüllt. Die folgenden Beispiele veranschaulichen, wie Bromo XP-50 (bromiertes Copolymer von para-Methylstyrol und Isobutylen) in ein (gegebenenfalls endverkapptes) Polyamidharz eingearbeitet werden kann, was zu einem thermoplastischen Vulkanisat mit einer höheren Dehnung, einer höheren Reißfestigkeit und gewöhnlich einem höheren Modul führt als die Mischung ohne ein Ethylen-Copolymer. Beim Polyamid handelt es sich gewöhnlich um Nylon 6. Das maleierte EPDM ist ein Beispiel für ein Ethylen-Copolymer mit seitenständigen oder terminalen Carboxyl- oder Anhydridgruppen.

[0026] Die Proben wurden gemäß dem allgemeinen Verfahren zum Vermischen von thermoplastischen Vulkanisaten hergestellt. Das maleierte EPDM, falls vorhanden, wurde vor dem Bromo XP-50 oder gewöhnlich gleichzeitig zugegeben. Jede Reihenfolge der Zugabe der beiden Kautschukkomponenten (einschließlich der Härtungsmittel) und der thermoplastischen Komponente kann verwendet werden, solange der Kautschuk (die Kautschuke) vor der tatsächlichen Härtung gut dispergiert ist. Das olefinische Kautschukpolymer oder das halogenierte Copolymer können zuerst zugegeben werden, gegebenenfalls kann jede der Kautschukkomponenten teilweise oder vollständig gehärtet und dann der andere Kautschuk zugegeben werden, was immer noch im Rahmen der allgemeinen Offenbarung liegt.

[0027] Die Zug-Dehnungs-Eigenschaften wurden gewöhnlich gemäß der Testverfahren in ASTM D412 bestimmt. Diese Eigenschaften umfassen den Dehnungsrest (TS), die Reißfestigkeit (UTS), den 100%-Modul (M 100%) und die prozentuale Reißdehnung (% Dehnung). Die bleibende Verformung wurde gewöhnlich mittels ASTM D-395, Methode B, bestimmt, indem die Probe für 22 h bei 125°C komprimiert wurde. Das Quellen in Öl (OS) wurde gemäß ASTM D471 bestimmt, indem die Probe für 22 oder 70 h bei 123 ± 2°C in das Öl ASTM #3 eingetaucht wurde.

[0028] In Tabelle I wurde die Menge des variierten EPDM von 0 bis 100 Teile auf 100 Teile des gesamten Kau-

tschuks im Blend variiert. Daraus ist zu ersehen, dass die prozentuale Dehnung zunahm, wenn sich die Menge des maleierten EPDM im thermoplastischen Vulkanisat erhöhte. Kontrolle 1 enthielt kein funktionalisiertes, olefinisches, kautschukartiges Polymer. Aus Kontrolle 1 ist zu ersehen, dass, obwohl dort eine hohe Reißfestigkeit erreicht wurde, die prozentuale Dehnung sehr niedrig war. Kontrolle 2 enthielt kein halogeniertes Copolymer eines p-Alkylstyrols und kein Isomonoolefin mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen.

Tabelle I

Auswirkung eines funktionalisierten EPDM und von Bromo XP-50 auf die dynamischen Vulkanisate von mit Nylon 6 funktionalisierten EPDM und/oder bromiertem para-Methylstyrol/Isobutylen-Copolymer (Bromo XP-50)

	Kontr. 1	Kontr. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Polyamid, 6 ¹	100	60	60	60	60	60
Maleiertes EPDM ²	-	100	20	50	60	80
Bromo XP-50 ³ (89 - 1)	100	-	80	50	40	20
Zinkoxid	2	2	2	2	2	2
SP-1045 ⁴	7,5	2	5	5	5	5
Magnesiumoxid	1	-	1	1	1	1
Naugard 445 ⁵	-	2	2	2	2	2
Anfängliche physikalische Eigenschaften						
UTS, MPa	12,34	16,21	5,93	12,14	12,34	14,14
% Dehnung	10	260	85	110	125	180
M 100 %, MPa	-	7,97	-	11,72	11,62	10,55
% TS	-	30	-	-	-	-
OS, % Gewichtszunahme	-	-	137	110	130	163
CS (22 h, 125 °C)	-	89	72	72	73	80
Shore A/D	50 D	33 D	72 A	39 D	39 D	39 D
Physikalische Eigenschaften nach einem bei 150 °C für 168 h in Heißluft erfolgenden Altern als Prozentwert der physikalischen Eigenschaft vor dem Altern						
UTS/UTS	-	97 %	116	106	123	126
% Dehnung	-	88 %	106	114	136	139
M 100 %	-	105 %	-	99	98	95
% Gewichtsänderung	-	-1 %	-1	-1	-1	-1
Absolute Änderung nach einem bei 150 °C für 168 h in Heißluft erfolgenden Altern						
Änderung von Shore A/D	-	+4	-3	+2	+0	+2

1. Beim Polyamid 6 handelt es sich um ein Nylon 6, das als Capron® 8202 von Allied Signal erhältlich ist.
2. Beim maleierten EPDM handelt es sich um RT 465 A, das 1 mol-% maleierte Repetiereinheiten aufweist und von Uniroyal erhältlich ist.
3. Bromo XP-50 ist von Exxon erhältlich. Dieses spezielle Material 89-1 weist 1,2 Gew.-% Brom, 5 Gew.-% para-Methylstyrol und 93,8% Isobutylen und eine Mooney-ML-(1 + 8)-Viskosität bei 125° von 35±5 auf.
4. SP-1045 ist ein Phenolharz-Härtungsmittel, das von Schenectedy International erhältlich ist.
5. Naugard 445 ist ein substituiertes Diphenylamin-Oxidationsschutzmittel, das von Uniroyal erhältlich ist.

[0029] In Tabelle II wurde die Auswirkung des Verhältnisses von Nylon 6 zum Kautschuk im thermoplastischen Vulkanisat bei drei verschiedenen Konzentrationen von maleiertem EPDM untersucht. Aus jeder Gruppe der drei Beispiele ist zu ersehen, dass die Reißfestigkeit und der Modul mit steigenden Polyamidmengen im thermoplastischen Vulkanisat stiegen. Die Reißfestigkeit und der Modul erhöhten sich auch mit der Menge des maleierten EPDM. Ein Vergleich der thermoplastischen Vulkanisate von Tabelle I und II in einem Test der Alterung in der Wärme zeigt, dass die Härtungswirkung (definiert als eine Erhöhung der Reißfestigkeit und einer Erhöhung des 100 %-Moduls der thermoplastischen Vulkanisate) gewöhnlich abnahm. Es ist wünschenswert, dass bei der Alterung in der Wärme minimale Änderungen der physikalischen Eigenschaften auftreten, weil dies die Schwankung der physikalischen Eigenschaften als Folge der Formungsbedingungen minimiert und auch Änderungen der physikalischen Eigenschaften als Folge einer allgemeinen Alterung minimiert.

Tabelle II

Auswirkung des Verhältnisses von Nylon 6 zu Kautschuk in dynamischen Vulkanisaten von Nylon 6, funktionalisierten EPDM und bromierten para-Methylstyrol/Isobutylen-Copolymeren

	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14
Polyamid, 6 ¹	40	60	70	40	60	70	40	70
Maleiertes EPDM ²	20	20	20	50	50	50	80	80
Bromo XP-50 ³	80	80	80	50	50	50	20	20
Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2
SP-1045 ⁴	5	5	5	5	5	5	5	5
Magnesiumoxid	2	2	2	2	2	2	2	2
Anfängliche physikalische Eigenschaften								
UTS, MPa	5,00	5,52	14,69	5,72	16,69	18,34	12,83	20,14
% Dehnung	180	85	55	120	125	160	240	220
M 100 %, MPa	3,59	-	-	4,34	15,52	15,86	7,41	16,00
% TS	13	-	-	15	-	54	25	58
OS (125 °C, 22 h)	210	-	-	190	78	60	-	78
CS (125 °C, 22 h)	69	-	-	65	63	61	63	71
Shore A/D	54 A	69 D	47 D	68 A	45 D	50 D	79 A	50 D

Tabelle II

Auswirkung des Verhältnisses von Nylon 6 zu Kautschuk in dynamischen Vulkanisaten von Nylon 6, funktionalisierten EPDM und bromierten para-Methylstyrol/Isobutylen-Copolymeren

	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14
Physikalische Eigenschaften nach einem bei 150 °C für 1 Woche erfolgenden Altern in Heißluft als Prozentwert der anfänglichen physikalischen Eigenschaften								
UTS/UTS	128 %	-	-	134	87	83	132	96
% Dehnung/% Dehnung	67 %	-	-	100	64	75	104	98
M 100 %/M 100 %	148 %	-	-	149	-	90	109	94
% Gewichtsänderung (Öl ASTM #3)	<-0,5	-	-	<-0,5	<-0,5	<-0,5	<-0,5	<-0,5
Absolute Änderung nach einem bei 150 °C für 168 h erfolgenden Altern								
Shore A/D	-2 A	-	-	-3 A	0 D	-1 D	-3 A	+1 D

1. Beim Polyamid 6 handelt es sich um ein Nylon 6, das als Capron® 8202 von Allied Signal erhältlich ist.
2. Beim maleierten EPDM handelt es sich um RT 465 A, das 1 mol-% maleierte Repetiereinheiten aufweist und von Uniroyal erhältlich ist.

3. Bromo XP-50 ist von Exxon erhältlich. Dieses spezielle Material 89-1 weist 1,2 Gew.-% Brom, 5 Gew.-% para-Methylstyrol und 93,8 % Isobutylen und eine Mooney-ML-(1+8)-Viskosität bei 125° von 35 ±5 auf.
4. SP-1045 ist ein Phenolharz-Härtungsmittel, das von Schenectady International erhältlich ist.

[0030] Tabelle III zeigt die Auswirkung der Endverkappung von Nylon 6 auf die thermoplastischen Vulkanisate aus einem Polyamid, maleiertem EPDM und Bromo XP-50. Beispiel 15, bei dem ein endverkapptes Nylon verwendet wurde und ein maleiertes EPDM nicht eingeschlossen war, wies gegenüber Kontrolle 1 dahingehend verbesserte Eigenschaften auf, dass es weicher ist (eine geringer Shore-A-Härte aufweist), eine höhere Deh-

nung (185) hat und im Allgemeinen ein elastischeres thermoplastisches Vulkanisat ist. Beispiel 19 unterscheidet sich von Beispiel 15 dadurch, dass es ein 50/50-Blend von maleiertem EPDM und Bromo XP-50 aufweist. Beispiel 19 weist im Vergleich zu Beispiel 15 aufgrund des Einschlusses von maleiertem EPDM in Beispiel 19 eine dramatisch erhöhte Reißfestigkeit und einen dramatisch erhöhten Modul sowie ein geringeres Quellen in Öl auf. Ein Vergleich von Beispiel 18 mit Beispiel 19 zeigt die Auswirkung des Endverkappens des Polyamids. Bei diesen Auswirkungen handelt es sich um eine Erhöhung der Reißfestigkeit, eine Erhöhung des Moduls und eine leichte Abnahme der prozentualen Dehnung. Beispiel 20 und Beispiel 21 weisen höhere Prozentwerte an Polyamid im thermoplastischen Vulkanisat als die Beispiele 18 und 19 auf, während die Beispiele 16 und 17 größere Prozentwerte an Polyamid im thermoplastischen Vulkanisat aufweisen. Beispiel 22 zeigt ein anderes Verhältnis von maleiertem EPDM zu Bromo XP-50 als Beispiel 16, das in jeder anderen Hinsicht ähnlich ist. Die Verwendung eines höheren Verhältnisses von maleiertem EPDM führt zu einer höheren Reißfestigkeit, einer höheren Reißdehnung und einem höheren 100 %-Modul. Als der Modul und die Reißfestigkeit in Beispiel 22 erhöht waren, war auch die Shore-A/D-Härte gegenüber derjenigen von Beispiel 16 erhöht. Diese Beispiele veranschaulichen die Fähigkeit zur Erzeugung einer weiten Vielfalt von verschiedenen Modulen und Reißfestigkeiten eines Triblends aus einem Polyamid, einem maleierten Ethylen-Copolymer und einem halogenierten Polymer aus einem para-Alkylstyrol und einem Isomonoolefin.

Tabelle III

Auswirkung der Endverkappung von Nylon 6 auf die dynamischen Vulkanisate aus Nylon 6/maleiertem EPDM/Bromo

XP-50

	Bsp. 15	Bsp. 16	Bsp. 17	Bsp. 18	Bsp. 19	Bsp. 20	Bsp. 21	Bsp. 22
Polyamid 6 ¹	-	-	40	-	60	-	70	-
(Endverkapptes) Exptl Nylon 6	60	40	-	60	-	70	-	40
Maleiertes EPDM ²	-	50	50	50	50	50	50	80
Bromo XP-50 ³	100	50	50	50	50	50	20	20
Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2
SP-1045 ⁴	5	5	5	5	5	5	5	5
Magnesiumoxid	2	2	2	2	2	2	2	2
Anfängliche physikalische Eigenschaften								
UTS, MPa	5,86	8,28	5,72	20,55	16,69	22,21	18,34	13,03
% Dehnung	185	125	120	110	125	90	160	210
M 100 %, MPa	4,76	7,59	4,34	19,34	15,52	-	15,86	9,00
% TS	29	-	15	-	-	-	54	31
OS (125 °C, 22 h)	164	194	190	65	78	50	60	232
CS (125 °C, 22 h)	79	66	65	71	63	75	61	77
Shore A/D	63 A	73 A	68 A	47 D	45 D	51 D	50 D	33 D

1. Beim Polyamid 6 handelt es sich um ein Nylon 6, das als Capron® 8202 von Allied Signal erhältlich ist.
2. Beim maleierten EPDM handelt es sich um RT 465 A, das 1 mol-% maleierte Repetiereinheiten aufweist und von Uniroyal erhältlich ist.
3. Bromo XP-50 ist von Exxon erhältlich. Dieses spezielle Material 89-1 weist 1,2 Gew.-% Brom, 5 Gew.-% para-Methylstyrol und 93,8 % Isobutylen und eine Mooney-ML-(1+8)-Viskosität bei 125° von 35 ±5 auf.
4. SP-1045 ist ein Phenolharz-Härtungsmittel, das von Schenectedy International erhältlich ist.

Exptl Nylon 6 (etwa 80 mol-% endverkapt) ist von Allied Signal erhältlich.

[0031] Thermoplastische Vulkanisat-Zusammensetzungen der Erfindung sind zur Herstellung einer Vielzahl von Gegenständen wie Reifen, Schläuchen, Riemen, Dichtungsringen, Dichtungen, Luftzuführungskanälen, Formpressteilen und Formteilen brauchbar. Sie sind zur Herstellung von Gegenständen durch Extrudier-, Spritzgieß-, Blasform- und Formpresstechniken besonders geeignet. Sie sind zur Modifizierung von thermo-

plastischen Harzen und insbesondere von polaren, thermoplastischen Harzen wie Polyamiden oder Polyester brauchbar. Die Zusammensetzungen können unter Verwendung von herkömmlichen Mischgeräten mit thermoplastischen Harzen vermischt werden, wodurch ein Kautschukmodifizierter Thermoplast (z. B. ein polarer Thermoplast) hergestellt wird. Die Eigenschaften des modifizierten thermoplastischen Harzes hängen von der Menge der zugegebenen, thermoplastischen Vulkanisat-Zusammensetzungen ab. Eine bevorzugte Verwendung für die thermoplastischen Vulkanisate dieser Erfindung sind thermoplastische Vulkanisate, die bei Temperaturen von 150°C bis 200°C verwendet werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches, durch dynamische Vulkanisation erhältliches Vulkanisat, umfassend:
 - a) eine polare, thermoplastische Phase, umfassend ein Polyamid oder ein Block-Copolymer-davon oder eine Mischung davon, gegebenenfalls endverkappt;
 - b) wenigstens ein teilweise vulkanisiertes erstes olefinisches, kautschukartiges Ethylenpolymer mit 50 bis 75 Gew.-% Repetiereinheiten aus Ethylen, wobei die restlichen Repetiereinheiten aus Propylen-Monomer und gegebenenfalls aus einem Polyen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, das mit wenigstens einer Carbonsäure-, Epoxy-, Hydroxyl- oder Amingruppe oder einer seitenständigen Gruppe, bei der es sich um ein Anhydrid von zwei Carbonsäuregruppen handelt, oder Kombinationen davon funktionalisiert ist, bestehen;
 - c) wenigstens ein teilweise vulkanisiertes, halogeniertes, kautschukartiges Copolymer eines para-Alkylstyrols und eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen.
2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, wobei die polare, thermoplastische Phase ein Polyamid oder ein Polyamid-Block-Copolymer mit wenigstens 40 Gew.-% Polyamidblöcken umfasst.
3. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, wobei das erste olefinische, kautschukartige Polymer in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5 in Bezug auf das vernetzte, halogenierte, kautschukartige Copolymer vorhanden ist und das halogenierte Copolymer ein bromiertes Copolymer von 1 bis 12 Gew.-% Repetiereinheiten aus p-Methylstyrol und 88 bis 99 Gew.-% Repetiereinheiten aus Isobutylein ist.
4. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 3, wobei das olefinische, kautschukartige Polymer ein Ethylen-Copolymer umfasst, das 0,1 bis 5 mol-% Repetiereinheiten mit entweder einer seitenständigen Carbonsäuregruppe oder einem Anhydrid von Carbonsäuregruppen oder Kombinationen davon einschließt.
5. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 3, wobei das olefinische, kautschukartige Polymer maleiertes EPDM umfasst.
6. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 4, wobei das Gewichtsverhältnis vom ersten olefinischen, kautschukartigen Polymer zum halogenierten Copolymer 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.
7. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 5, wobei das Gewichtsverhältnis vom ersten olefinischen, kautschukartigen Polymer zum halogenierten Copolymer 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.
8. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 6, wobei die thermoplastische Phase in einer Menge von 10 bis 90 phr vorhanden ist.
9. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 7, wobei die thermoplastische Phase in einer Menge von 10 bis 90 phr vorhanden ist.
10. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, wobei das Polyen aus der aus 1,4-Hexadien, Ethyldennorbornen und Vinylnorbornen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
11. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Vulkanisats, umfassend das Schmelzvermischen
 - a) eines polaren, thermoplastischen Polyamids oder eines Block-Copolymers davon oder einer Mischung davon, gegebenenfalls endverkappt,
 - b) eines ersten olefinischen, kautschukartigen Polymers mit 50 bis 75 Gew.-% Repetiereinheiten aus Ethylen, wobei die restlichen Repetiereinheiten aus Propylenmonomer und gegebenenfalls aus einem Polyen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, das mit wenigstens einer Carbonsäure-, Epoxy-, Hydroxyl- oder Amingruppe oder einer seitenständigen Gruppe, die ein Anhydrid oder zwei Carbonsäuregruppen ist, oder Kombinationen davon funktionalisiert ist, bestehen;
 - c) eines halogenierten Copolymers eines para-Alkylstyrols und eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen.

tomen,

und die entweder getrennt oder gleichzeitig wenigstens teilweise erfolgende Vulkanisierung des ersten olefinischen Polymers und des halogenierten Copolymers durch dynamische Vulkanisation.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der polare Thermoplast ein thermoplastisches Polyamid oder thermoplastisches Block-Copolymer mit wenigstens 40 Gew.-% Polyamidblöcken umfasst und das halogenierte Copolymer ein bromiertes Copolymer mit 1 bis 12 Gew.-% Repetiereinheiten aus p-Methylstyrol und 88 bis 99 Gew.-% Repetiereinheiten aus Isobutylen ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Polyamid oder das Polyamid-Block-Copolymer in geschmolzener Form mit dem kautschukartigen Ethylenpolymer vermischt wird und dann, während es noch in geschmolzener Form vorliegt, mit dem halogenierten Copolymer vermischt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das kautschukartige Ethylenpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5 des Gewichts des halogenierten Copolymers vorhanden ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die thermoplastische Phase in einer Menge von 10 bis 90 phr vorhanden ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das kautschukartige Ethylenpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 80 bis 80 : 20 in Bezug auf das halogenierte Copolymer vorhanden ist.

17. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Polyen aus der aus 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen und Vinylnorbornen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das kautschukartige Ethylenpolymer 0,1 bis 5 mol-% Repetiereinheiten mit einer seitenständigen Carbonsäuregruppe und/oder einer seitenständigen Anhydridgruppe aus zwei Carbonsäuregruppen einschließt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das kautschukartige Ethylenpolymer maleiertes EPDM ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen