(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 305 T2** 2006.12.07

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 436 135 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 305.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL02/00647**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 765 701.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/031150**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.10.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **17.04.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **29.03.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.12.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B29C 47/00*** (2006.01)
B29B 13/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
328105 P **11.10.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:
DSM IP Assets B.V., Heerlen, NL

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
DOZEMAN, Otto, Albertus, NL-6121 NK Born, NL;
BRZOSKOWSKI, Ryszard, Acton, MA 01718, US;
WANG, Yundong, Leominster, MA 01453, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DYNAMISCH VULKANISIERTEN THERMOPLASTISCHEN ELASTOMERS**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers, umfassend das Schmelzen und Mischen eines thermoplastischen Polyolefins, eines vulkanisierbaren Kautschuks und eines Härtungsmittels in einem co-rotierenden Doppelschneckenextruder, wobei der vulkanisierbare Kautschuk während des Mischens gehärtet wird. Die Erfindung betrifft ferner das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer und Gegenstände, die das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer umfassen.

[0002] Dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomere weisen eine Kombination von sowohl thermoplastischen als auch elastischen Eigenschaften auf. Die thermoplastischen Elastomere werden durch Mischen und Scheren eines thermoplastischen Polymers, eines vulkanisierbaren Kautschuks und eines Härtungsmittels hergestellt. Der vulkanisierbare Kautschuk wird gehärtet und innig und gleichförmig als eine teilchenförmige Phase innerhalb einer kontinuierlichen Phase des thermoplastischen Polymers dispergiert.

[0003] Aus EP-A-107635 ist ein Verfahren für die Herstellung eines dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers bekannt, umfassend ein Blend eines thermoplastischen Polymers und eines vulkanisierbaren Kautschuks, welches hoher Scherung während der Vulkanisation unterworfen wird. Ein Nachteil ist, daß der Gehalt an schwarzen Flecken bzw. Sprenkeln („black speck level") des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers, welches durch das vorstehende Verfahren hergestellt worden ist, unzulänglich ist.

[0004] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Herstellung eines dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers bereitzustellen, umfassend das Schmelzen und Mischen eines thermoplastischen Polyolefins, eines vulkanisierbaren Kautschuks und eines Härtungsmittels in einem co-rotierenden Doppelschneckenextruder, wobei der vulkanisierbare Kautschuk während des Mischens gehärtet wird, welches das vorstehend angeführte Problem löst.

[0005] Überraschenderweise ist gefunden worden, daß, wenn
tr < 40 s
Espec/tr >= 24 kW/kg
tr/(L/D) < 0,60 s
wobei

tr	als Verweildauer in dem Extruder zu verstehen ist,
Espec	als spezifische Energie in dem Extruder definiert ist,
(L/D)	als Längen/Durchmesser-Verhältnis der Schnecken in dem Extruder zu verstehen ist.

[0006] Es ist ein dynamisch vulkanisiertes thermoplastisches Elastomer mit einem geringeren Gehalt an schwarzen Flecken hergestellt worden. Ein weiterer Vorteil ist, daß das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer eine geringere gelbe Farbe zeigt und einen besseren Geruch aufweist. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer eine bessere Extrusionsqualität aufweist, was weniger Oberflächendefekte, eine bessere Oberflächenrauheit, Oberflächenglätte und Glanz bei hohen Extrusionsgeschwindigkeiten bedeutet. Es ist weiterhin überraschend, daß durch Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ein dynamisch vulkanisiertes thermoplastisches Elastomer mit besseren elastischen Eigenschaften hergestellt werden kann.

[0007] Aus EP-A-72203 ist ein Verfahren für die Herstellung eines teilweise dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers bekannt, welches das Schmelzen und Mischen eines Peroxid-härtbaren Olefin-Copolymer-Kautschuks, eines Peroxidzersetzenden Polyolefinharzes und einer organischen Peroxidverbindung in einem Doppelschneckenextruder umfaßt, wobei die dynamische Wärmebehandlung unter den Bedingungen ausgeführt wird: x <= 200, wobei x das Gewicht des Copolymerkautschuks bedeutet (g/100 Teilchen) und y >= 0,003 x + 0,12, und y die spezifische Energie bei der Extrusion bedeutet (kWh/kg).

[0008] Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß Kautschukteilchen mit einer spezifischen Größe verwendet werden müssen.

[0009] Jeder co-rotierende Doppelschneckenextruder, welcher in der Lage ist, ein Verhältnis der spezifischen Energie/Verweildauer von mindestens 24 kW/kg und ein Verhältnis der Verweildauer/(Länge/Durchmesser) von weniger als 0,60 s zu erzeugen, ist zum Durchführen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung geeignet. Die spezifische Energie (Espec) ist hier und nachfolgend als die mechanische Energie in kWh definiert, die

durch den Motor des Extruders dem thermoplastischen Elastomer pro kg zugeführt wird (kWh/kg). Die spezifische Energie ist beispielsweise mindestens 0,20 kWh/kg. Vorzugsweise ist die spezifische Energie mindestens 0,24 kWh/kg, mehr bevorzugt ist die spezifische Energie mindestens 0,28 kWh/kg. Die Verweil-dauer (tr) ist die Zeitdauer zwischen dem Dosieren von ein paar Stücken eines kontrastierenden Farbgranulats, zusammen mit dem thermoplastischen Polyolefin, dem vulkanisierbaren Kautschuk und dem Härtungsmittel in der Eingangsöffnung des Extruders und dem ersten Moment, daß eine Änderung in der Farbe am Formausgang wahrnehmbar ist. Die Verweildauer in dem Extruder ist vorzugsweise weniger als 35 s, mehr bevorzugt weniger als 30 s, am meisten bevorzugt weniger als 25 s.

[0010] Für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignete Doppelschneckenextruder weisen Schnecken auf, welche im Durchmesser von 25 mm bis 200 mm variieren können, das Verhältnis von Länge der Schnecken zu dem Durchmesser der Schnecken (L/D) kann von 16–60 variieren, vorzugsweise von 38–60, mehr bevorzugt von 42–56.

[0011] Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken kann von 500–1200 Umdrehungen pro Minute (Upm) variieren, ist jedoch vorzugsweise mindestens 700 Upm, mehr bevorzugt mindestens 900 Upm, am meisten bevorzugt 1100 Upm.

[0012] Ein zum Durchführen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zufriedenstellender Extruder ist beispielsweise ein von Werner & Pfleiderer™, Deutschland, hergestellter Megacompounder-Extruder oder ein Ultra-Drehmoment (UT) Berstorff-Extruder.

[0013] Beispiele für geeignete thermoplastische Polyolefine, die in dem dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomer gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind thermoplastische Polyolefinhomo- und copolymere oder Blends davon. Beispielsweise können Homopolymere von Ethylen oder Propylen, Copolymere von Ethylen und Propylen, Copolymere von Ethylen und einem Alpha-Olefin mit 4–12 Kohlenstoffatomen oder Copolymere von Propylen und einem Alpha-Olefin mit 4–12 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Vorzugsweise wird ein Homopolymer von Propylen verwendet.

[0014] Beispiele für vulkanisierbare Kautschuke, die in dem dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomer gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Ethylen-Propylen-Copolymere, nachfolgend als EPM bezeichnet, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere, nachfolgend als EPDM bezeichnet, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Budadien-Kautschuk, Isobuten-Isopren-Kautschuk, Styrol-Ethylen/Styrol-Butadien-Blockcopolymere, Butylkautschuk, Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere oder bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere, Naturkautschuk oder Blends von diesen.

[0015] Vorzugsweise wird EPDM oder EPM als vulkanisierbarer Kautschuk verwendet. Am meisten bevorzugt wird EPDM als vulkanisierbarer Kautschuk verwendet. Das EPDM enthält vorzugsweise 50–70 Gew.-Teile Ethylenmonomereinheiten, 48–30 Gew.-Teile an Monomereinheiten, die von einem Alpha-Olefin stammen, und 2–12 Gew.-Teile an Monomer-Einheiten, die von einem nicht-konjugierten Dien stammen. Als Alpha-Olefin wird vorzugsweise Propylen verwendet. Als nicht-konjugiertes Dien wird vorzugsweise Dicyclopentadien (DCPD), 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB) oder Vinylnorbornen (VNB) verwendet.

[0016] Der vulkanisierbare Kautschuk ist mindestens teilweise vulkanisiert. Der Fachmann kennt geeignete Mengen, Arten an Härtungsmitteln und Vulkanisationsbedingungen, die benötigt werden, um die Vulkanisation des Kautschuks durchzuführen.

[0017] Der vulkanisierbare Kautschuk kann unter Verwendung variierender Mengen an Härtungsmitteln, variierender Temperaturen und variierender Vulkanisationsdauer vulkanisiert werden, sofern die Bedingungen des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung erfüllt werden. Beispiele für Härtungsmittel, die in der Herstellung des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Schwefel, Schwefelverbindungen, Metall-oxide, Maleimide, Phenolharze oder Peroxide, mit oder ohne Beschleuniger und/oder Hilfsmittel. Härtungsmittel, Beschleuniger und Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise in US-A-5100947 beschrieben. Es ist ebenfalls möglich, Siloxanverbindungen als Härtungsmittel zu verwenden, beispielsweise Hydrosilan oder Vinylalkoxysilan. Der vulkanisierbare Kautschuk ist vorzugsweise mit der Hilfe von Phenolharzen, Siloxanen oder Peroxiden als Härtungsmittel vulkanisiert.

[0018] Die Erfindung betrifft ebenfalls das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer, welches durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhältlich ist. Der Vulkanisationsgrad des dynamisch vulkani-

sierten thermoplastischen Elastomers kann durch den Gelgehalt oder, umgekehrt, durch den Gehalt an extrahierbaren Komponenten ausgedrückt werden. Der in Prozent angegebene Gelgehalt wird durch ein Verfahren bestimmt, welches das Bestimmen der Menge an unlöslichem Polymer durch Vollsaugen einer Probe des thermoplastischen Elastomers für 48 Stunden in organischem Lösungsmittel bei Raumtemperatur und dann Wiegen des getrockneten Rückstands und Ausführen geeigneter Korrekturen, basierend auf dem Wissen um die Zusammensetzung, umfaßt. Die so korrigierten Anfangs- und Endgewichte werden durch Subtrahieren des Gewichts der löslichen Komponenten, außer dem zu vulkanisierenden Kautschuk, wie beispielsweise Extenderölen, Weichmachern und in organischen Lösungsmitteln löslichen Komponenten der Zusammensetzungen, von dem Anfangsgewicht erhalten. Der Ausdruck ist im Stand der Technik gut bekannt und in US-A-5100947 beschrieben.

[0019] Der vulkanisierte Kautschuk in dem dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomer gemäß der vorliegenden Erfindung ist mindestens teilweise vulkanisiert, und der Gelgehalt kann zwischen 60 und 100% variieren. Vorzugsweise ist der Gelgehalt des vulkanisierten Kautschuks im Überschuß von 80%. Mehr bevorzugt ist der vulkanisierte Kautschuk vollständig vulkanisiert, und der Gelgehalt ist im Überschuß von 95%.

[0020] Das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer gemäß der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise zwischen 5–35 Gew.-% des thermoplastischen Polyolefins und zwischen 65–95 Gew.-% des vulkanisierbaren Kautschuks, bezogen auf das Gewicht des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers, umfassen. Vorzugsweise umfaßt das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer zwischen 7–25 Gew.-% des thermoplastischen Polyolefins und zwischen 75–93 Gew.-% des vulkanisierbaren Kautschuks, bezogen auf das Gewicht des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers.

[0021] Das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt gegebenenfalls andere übliche Additive, die zugemischt werden können. Beispiele solcher Additive sind verstärkende und nicht-verstärkende Füllmittel, Weichmacher, Antioxidantien, Kautschukverarbeitungsöl, Extenderöle, Schmiermittel, Antiblockmittel, Antistatikmittel, Wachse, Schäumungsmittel, Pigmente, Flammschutzmittel und andere Verarbeitungshilfsmittel, die im Stand der Technik von Zubereitungen von Kautschukmischungen bekannt sind. Beispiele für Füllmittel, die verwendet werden können, sind Calciumcarbonat, Tone, Silica, Talk, Titandioxid, Kohlenstoff oder Gemische von beliebigen von diesen. Beispiele für Kautschukverarbeitungsöle, die verwendet werden können, sind paraffinische, naphthenische oder aromatische Öle, die von Petrolfraktionen abgeleitet sind, oder Gemische von beliebigen von diesen.

[0022] In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung können das thermoplastische Polyolefin, der vulkanisierbare Kautschuk, das Härtungsmittel und die üblichen Additive, alle und als Ganzes, in die Eingangsöffnung des Extruders beschickt werden. Es ist ebenfalls möglich, daß eines oder mehrere des thermoplastischen Polyolefins, des vulkanisierbaren Kautschuks, des Härtungsmittels oder der Additive als Ganzes oder teilweise an einer nachgeschalteten Stelle in den Extruder beschickt werden. Falls das thermoplastische Polyolefin, der vulkanisierbare Kautschuk, das Härtungsmittel und die üblichen Additive an unterschiedlichen Stellen beschickt werden, wird der vulkanisierbare Kautschuk und ein Teil des thermoplastischen Polyolefins in die Eingangsöffnung des Extruders, zusammen mit den Additiven, dosiert und gemischt. Nachdem der vulkanisierbare Kautschuk, das thermoplastische Polyolefin und die Additive ausreichend dispergiert worden sind, können das Härtungsmittel und das zusätzliche thermoplastische Polyolefin zugegeben werden. Es ist ebenfalls möglich, zusätzliches Extenderöl, Weichmacher, Farbstoffe, thermoplastisches Polyolefin oder Härtungsmittel an einem weiteren Einlaß, welcher etwa in der Mitte des Extruders angeordnet ist, zuzugeben.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers in Dichtungssystemen, Bauprofilen oder Extrusionsanwendungen.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Gegenstände, die das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer umfassen. Diese Gegenstände können in Autos, Ausrüstung und Konstruktionen verwendet werden. Beispiele hierfür sind Airbag-Abdeckungen, Kraftstoffleitungen, Schläuche, Armaturenbrettfolien, Spoiler, Schmutzabweiser, Dichtungen, Dichtungsmanschetten und Isolierungen.

[0025] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0026] Alle dynamischen Vulkanisationen wurden auf einem co-rotierenden Werner & Pfleiderer™ Doppelschneckenextruder ausgeführt. Das L/D-Verhältnis der Schnecken in dem Extruder betrug 52 (Beispiele I, II, III und Vergleichsbeispiel A). Das L/D-Verhältnis in Vergleichsbeispiel B betrug 44. Die Durchsatzleistung wur-

de von 850–3700 kg/h bei von 500–1200 Upm variierenden Schneckengeschwindigkeiten variiert. Die Schmelztemperatur am Ende des Extruders betrug zwischen 260–300°C. Alle angegebenen Rohstoffe wurden in einen Einfülltrichter zugegeben, außer 40 Teile an Öl, die in den Extruder injiziert wurden, nachdem die dynamische Vulkanisation gestartet worden war.

[0027] Die Eigenschaften der dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomere wurden an spritzgegossenen Formteilen analysiert.

[0028] Verschiedene Eigenschaften wurden analysiert:

- Härte, Shore A, gemäß ASTM D-2240-91
- Zugfestigkeit, MPa, gemäß ASTM D-412-92, Verfahren A, Form C
- Dehnung, %, gemäß ASTM D-412-92, Verfahren A, Form C
- 100%-Modul, MPa, gemäß ASTM D-412-92, Verfahren A, Form C
- Druckverformungsrest (CS), %, gemäß ASTM D-395-89, Verfahren B
- Dichte, gemäß ASTM D-792-91
- Der Farb-b-Wert wurde unter Verwendung eines BYK Colorgard 9000 Kalorimeters gemessen. Es verwendet einen 45 Grad Umfangs-/0 Grad-Blickgeometrie. Die diffuse Reflexion von der Oberfläche wird durch Füllen eines Gefäßes mit Pellets gemessen, und die Messungen werden aufgenommen, wenn das Instrument in das Gefäß von der Bodenfläche heraufblickt. Es mißt 5 mal und mittelt die Ergebnisse, um einen Testanzeigewert zu ergeben.
- Der Geruch wird gemäß VDA 270 gemessen.
- Die Extrusionsqualität wurde visuell durch 3 Personen gemessen, die die Oberflächendefekte, die Oberflächenrauheit, die Oberflächenglattheit und den Glanz definierten, und wird als Mittelwert der 3 Beurteilungen durch eine Bewertung von 1–5 ausgedrückt. 1 = schlechte Extrusionsqualität, 4 = für Kunden annehmbare Extrusionsqualität, 5 = ausgezeichnete Extrusionsqualität.
- Der Gehalt an schwarzen Flecken wurde an 5 spritzgegossenen Formteilen von 8 × 8 cm mit einer Dicke von 2 mm gemessen, von denen die Kontaminationen (schwarze Punkte) unter Verwendung eines Okulars gezählt wurden. Die Kontaminationen sind schwarze Punkte, die größer als 0,6 mm sind, und solche, die kleiner als 0,6 mm sind. Nach dem Messen wird die durchschnittliche Anzahl an schwarzen Punkten, die größer als 0,6 mm sind, und die durchschnittliche Anzahl an schwarzen Punkten, die kleiner als 0,6 mm sind, berechnet.
- Die Verweildauer in dem Extruder (tr) ist die Zeitdauer, die zwischen dem Dosieren von wenigen Teilen an kontrastierendem Farbgranulat, zusammen mit dem thermoplastischen Polyolefin, dem vulkanisierbaren Kautschuk und dem Härtungsmittel, in der Eingangsöffnung des Extruders und dem ersten Moment, an dem eine Änderung in der Farbe an dem Formausgang wahrnehmbar wurde, gemessen worden ist.
- Die spezifische Energie (Espec) ist die mechanische Energie in kWh, die durch den Motor des Extruders dem thermoplastischen Elastomer pro kg (kWh/kg) zugeführt wird, wie in Plastic compounding von DB Todd, ISBN 1-56990-236-4, beschrieben.

Beispiel I

[0029] Ein Gemisch von 200 Teilen an EPDM (Keltan P597™), 33 Teilen an Polypropylenhomopolymer mit einem Schmelzflußindex von 1,2 g/10 Minuten, 2 Teilen Zinnchlorid, 5 Teilen Phenolharz (Schenectady SP 1045™), 2 Teilen Zinkoxid und 40 Teilen Talk wurde dynamisch vulkanisiert, bei einer Schneckengeschwindigkeit von 800 Upm. Zusätzlich wurden 40 Teile an Öl (Sunpar 150™) an der Mitte des Extruders via Injektion zugegeben. Die Verweildauer in dem Extruder betrug 29 s, das Verhältnis Verweildauer/(L/D) betrug 0,55 s, und das Verhältnis Espec/Verweildauer betrug 39,7 kW/kg. Die Eigenschaften des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel II

[0030] Das gleiche Verfahren und die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel I, außer daß die Verweildauer 22 s betrug, das Verhältnis Verweildauer/(L/D) 0,42 s betrug, und das Verhältnis Espec/Verweildauer 52,3 kW/kg betrug. Die Eigenschaften des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel III

[0031] Das gleiche Verfahren und die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel I, außer daß die Verweildauer 18 s betrug, das Verhältnis Verweildauer/(L/D) 0,35 s betrug, und das Verhältnis Espec/Verweildauer 66

kW/kg betrug. Die Eigenschaften des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel A

[0032] Das gleiche Verfahren und die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel I, außer daß die Verweildauer 44 s betrug, das Verhältnis Verweildauer/(L/D) 0,85 s betrug, und das Verhältnis Espec/Verweildauer 22,9 kW/kg betrug. Die Eigenschaften des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel B

[0033] Die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel I, außer daß das Verhältnis L/D 44 betrug, die Verweildauer 50 s betrug, das Verhältnis Verweildauer/(L/D) 1,14 s betrug, und das Verhältnis Espec/Verweildauer 20,88 kW/kg betrug. Die Eigenschaften des dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Eigenschaften der dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomere

Beispiel/Experiment	I	II	III	A	B
Schnecke L/D	52	52	52	52	44
Durchsatzleistung (lb/h)	990	1320	1650	660	400
Schneckengeschwindigkeit (Upm)	800	1000	1200	500	500
Espec (kW h/kg)	0,32	0,32	0,33	0,28	0,29
Verweildauer (tr) (s)	29	22	18	44	50
tr/(L/D) (s)	0,55	0,42	0,35	0,85	1,14
Espec/tr (kW/kg)	39,7	52,3	66,0	22,9	20,8
Härte (Shore A)	62,7	61,5	62,1	62,6	62,4
Dichte (g/cm^3)	0,978	0,984	0,982	0,972	0,981
Zugfestigkeit (Mpa)	5,1	5,6	5,9	5,6	5,5
100%-Modul (Mpa)	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9
Dehnung beim Bruch (%)	435	425	455	418	491
Druckverformungsrest (22 h/70°C)	21,6	21,5	21,3	23,0	24,0
Gehalt an schwarzen Flecken	77	69	58	95	109
Farb-b-Wert	22,5	21,1	19,9	23,7	22,7
Extrusionsqualität (1-5)	4,25	4,75	4,5	4	2
Geruch	2,5	2,5	1,5	2	1,5

[0034] Wie von den Beispielen I, II und III und Vergleichsbeispielen A und B in Tabelle 1 gesehen werden kann, sind dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomere mit einem viel besseren Gehalt an schwarzen Flecken hergestellt worden, wenn die Verweildauer in dem Extruder weniger als 40 s beträgt, das Verhältnis an spezifischer Energie (Espec)/Verweildauer mindestens 24 kW/kg beträgt und das Verhältnis der Verweildauer/(Länge/Durchmesser) weniger als 0,60 s beträgt. Ebenfalls ist eine bessere Farb- und Extrusionsqualität erreicht worden. Außerdem ist ein besserer Druckverformungsrest unter den vorstehenden Bedingungen erreicht worden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomers, umfassend das Schmelzen und Mischen eines thermoplastischen Polyolefins, eines vulkanisierbaren Kautschuks und eines Härtungsmittels in einem co-rotierenden Doppelschneckenextruder, wobei der vulkanisierbare Kautschuk

während des Mischens gehärtet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß
tr < 40 s
Espec/tr >= 24 KW/kg
tr/(L/D) < 0,60 s
die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken von 500–1.200 Upm variiert, wobei
tr die Verweildauer in dem Extruder bedeutet,
Espec die spezifische Energie in dem Extruder bedeutet,
(L/D) das Längen/Durchmesser-Verhältnis der Schnecken in dem Extruder bedeutet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer in dem Extruder weniger als 30 s beträgt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckengeschwindigkeit mindestens 700 Upm beträgt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckengeschwindigkeit mindestens 900 Upm beträgt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polyolefin ein Homopolymer von Ethylen oder Propylen oder ein Copolymer von Ethylen und Propylen ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß der vulkanisierbare Kautschuk EPDM oder EPM ist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk zu einem Gelgehalt im Überschuß von 80% vulkanisiert wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk zu einem Gelgehalt im Überschuß von 95% vulkanisiert wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, daß das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer zwischen 5–35 Gew.-% des thermoplastischen Polyolefins umfaßt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, daß das dynamisch vulkanisierte thermoplastische Elastomer zwischen 95–65 Gew.-% des vulkanisierbaren Kautschuks umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen