



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 18 080 T2 2006.03.30**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 208 158 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 18 080.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/23223**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 955 869.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/016232**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **08.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 67/02 (2006.01)**

C09J 167/02 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

384605 27.08.1999 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**PHILIPPOZ, Jean-Michel, CH-1197 Prangins, CH;
FLEXMAN, Arthur, Edmund, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **COPOLYESTER-ELASTOMERZUSAMMENSETZUNGEN UND SCHMELZVERBUNDENE GEGENSTÄNDE**

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 Copolyester-Elastomerzusammensetzungen und speziell Copolyetherester-Zusammensetzungen, die eine verbesserte Haftung an Polyamid und anderen Materialien im Vergleich zu der direkten Haftung von Copolyester-Elastomer an diesen Materialien vermitteln, und betrifft die Anwendung dieser Zusammensetzungen und die Artikel, die daraus hergestellt werden. Da ein breiter Viskositätsbereich von diesen Blendzusammensetzungen abgedeckt wird, eignen sie sich für Anwendungen bei der Coextrusion und den Verfahren des Spritzgießens wie dem Mehrkomponenten-Spritzgießverfahren und dem Mehrfarben-Spritzgießverfahren.

HINDERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es ist bekannt, dass Kompatibilität und Adhäsion zwischen Copolyetherester (TEEE) und Polyamid (PA) gering sind.

[0003] Eine gute Adhäsion zwischen TEEE und PA wäre für die Coextrusion, für das Mehrfarben-Spritzgießen und den Zusammenbau mit Hilfe von Schweißmethoden wünschenswert.

[0004] Als ein erstes Beispiel sind aus Polyamidharz hergestellte Plastikschläuche bekannt und werden für zahlreiche Anwendungen eingesetzt. Allerdings sind einlagige Polyamid-Schläuche nicht immer in der Lage, allen Anforderungen in Bezug auf chemische Kompatibilität mit dem durch sie hindurch fließenden Material und der Beständigkeit gegenüber dem Bereich der Temperaturen der Endanwendungen und mechanischen Belastungen zu genügen. Speziell während des Transports von aliphatischen oder aromatischen Lösemitteln oder Kraftstoffen zeigen sie schwerwiegende Probleme, wie beispielsweise mangelnde Absperrwirkung gegen das Medium, Forminstabilität und unzureichende Beständigkeit gegenüber mechanischen Belastungen.

[0005] Es sind Versuche unternommen worden, diese Probleme durch Verwendung von mehrlagigen Rohren zu lösen, die innere Lagen und/oder Sperrschichten aufweisen, die aus einem Fluorpolymer gefertigt sind (US-P-5743304; WO 9744186; WO 9409303), aus Polyolefin (DE-P-3715251; DE-P-3821723), aus Polyvinylalkohol (DE-P-3510395; DE-P-3827092) oder aus Kombinationen von diesen (DE-P-4001125; DE-P-4001126). Obgleich diese Methoden bei einigen Anwendungen einsetzbar sind, besteht eine Nachfrage nach Alternativen die eine andere Kombination von chemischer Beständigkeit, Temperaturbereich, Gasdurchlässigkeit und Kosten bieten. Bei derartigen Coextrusionsanwendungen ist es darüber hinaus von Vorteil, dass man über eine enge Anpassung der Viskosität der Materialien an die Verarbeitungstemperatur verfügt.

[0006] Als zweites Beispiel sind sowohl Polyamide als auch Copolyetherester seit vielen Jahren allgemein zur Erzeugung von Artikeln aller Größen und Formen eingesetzt worden. Jede Gruppe von Materialien hat ihre eigenen Vorteile und Nachteile. Insbesondere liefern Polyamide im Allgemeinen Produkte mit hoher Steifheit und guter Beständigkeit gegenüber zahlreichen korrosiven Chemikalien. Im Gegensatz dazu sind Copolyester-Elastomere für ihre Flexibilität, Ermüdungsbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber Ölen und Kohlenwasserstoffen und den Merkmalen eines weichen Griffes bekannt. Da es zahlreiche mechanische und elektrische Bauteile gibt, die über eine Vielzahl von funktionellen Teilen verfügen, ist es nicht überraschend, wenn man feststellt, dass in vielen Fällen eine Kombination flexibler und starrer Materialien benötigt wird.

[0007] Mechanische Zusammenbaumethoden (Schraubverbindungen, Schnappverbindungen) und klebendes Verbinden sind für ungleichartige und inkompatible Materialien möglich, jedoch sind sie aus Kostengründen oder Gründen des Verhaltens nicht immer akzeptabel. Mögliche Alternativen sind das direkte Verschweißen separat geformter Teile und die speziellen Spritzgussverfahren wie das Mehrkomponenten-Spritzgießverfahren oder das Mehrfarben-Spritzgießen. Diese Methoden machen erforderlich, dass die Materialien über eine gute Adhäsion untereinander verfügen, anderenfalls sind die verbindenden Grenzflächen entweder gegenüber Flüssigkeiten oder Gasen nicht dicht und können mit geringem Kraftaufwand voneinander getrennt werden.

[0008] Die US-P-5149589 erkennt diese Probleme des Schmelzklebens von synthetischen Kunstharzen, wie beispielsweise Polyamid oder thermoplastischen Elastomeren und speziell solchen, die eine hohe Gummielastizität haben, bei denen die Festigkeit und Dichtheit an der Verbindungsstelle nämlich unzureichend sind. Es wird darin daher eine Zusammensetzung des thermoplastischen Polymers mit einem thermoplastischen Polyester-Elastomer (TEEE) in vorgegebenen Anteilen schmelzverklebt an dem synthetischen Kunstharz vorgeschlagen. Allerdings haben derartige Zusammensetzungen Eigenschaften, die nicht für alle Anwendungen geeignet sind. Insbesondere dürfen die Zusammensetzungen, einschließlich thermoplastisches Polyurethan

(TPU), nicht bei Temperaturen oberhalb von 230°C auf Grund der Gefahr einer Zersetzung zu Isocyanaten verarbeitet werden, wodurch deren Verwendung bei Coextrusionsanwendungen begrenzt ist. Außerdem zeigen diese Zusammensetzungen einen hohen Anteil an thermoplastischem Elastomer, so dass sie bei einigen mechanischen Anforderungen zu weich und gummiartig sind.

[0009] Die US-P-4268570 erkennt die Probleme des Adhärerens von Polyester-Blockcopolymeren an Metall und offenbart ein metallbeschichtetes Kunststoffprodukt, das eine pressgeformte Mischung aus einem Polyester-Blockcopolymer mit einem Copolymer aufweist, das ein Acrylharzmonomer, Butadien und Styrol aufweist sowie eine metallische Beschichtung wahlweise mit einem Klebstoff dazwischen.

[0010] Die US-A-3821056 offenbart die Verwendung von Copolyester-Elastomeren als Heißschmelzklebstoffe für speziell grundierte Oberflächen und erwähnt, dass ein weiteres thermoplastisches Polymer hinzugefügt werden kann. Novolakharze befinden sich unter den geeigneten weiteren Polymeren, jedoch gibt es keine Erwähnung über die Menge eines solchen Novolaks. Es gibt keinerlei Offenbarung oder Vorschlag dafür, dass eine Kombination von Novolak-Copolyester-Elastomer über eine besonders gute Adhäsion an anderen Polymer-Oberflächen verfügt.

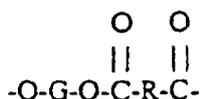
[0011] Die JP-P-09249800 offenbart flammhemmende Harze vom halogenfreien Typ, die Polyester-Elastomer, Novolak-Phenolharz (ohne Angabe von dessen relativer Molekülmasse), Polyphosphorester und wahlweise Glasfaser aufweisen. Diese japanische Patentschrift '800 offenbart jedoch keine verbesserte Adhäsion von Copolyester-Elastomerzusammensetzungen an Polyamiden oder diskutiert diese.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

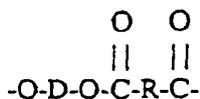
[0012] Die Erfindung überwindet die vorgenannten Einschränkungen aus dem Stand der Technik, indem eine Zusammensetzung bereitgestellt wird, die 60% bis 99 Gew.% eines Copolyesterpolymers aufweist und 1% bis 40 Gew.% eines Novolakharzes, wie nachfolgend festgelegt wird, wobei die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht lediglich des Copolymerelastomers und des Novolakharzes bezogen sind, worin die Zusammensetzung mehr als 50 Gew.% Copolyester-Elastomer bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aufweist oder worin die Zusammensetzung ferner mindestens einen Acrylat-Kautschuk aufweist, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Kautschuk, niedrighschmelzendes Nylon oder thermoplastisches Polyurethan in einer Gesamtmenge von weniger als 50 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0013] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen eine gute Adhäsion an Polyamid-Material und anderen Materialien mit einem Viskositätsbereich, der sie bei Anwendungen in der Coextrusion geeignet werden lässt sowie in zahlreichen Spritzgießverfahren. Darüber hinaus zeigen sie eine gute Adhäsion an Polyamid-Material und anderen Materialien und lassen sich in einem breiten Bereich von Bedingungen und speziell bei Temperaturen oberhalb von 230°C verarbeiten. Diese Zusammensetzungen zeigen darüber hinaus eine überlegende Adhäsion an Polyamid-Material und anderen Materialien im Vergleich zu bekannten Copolyester-Elastomerzusammensetzungen über einen breiten Bereich von Verarbeitungsbedingungen und Zusammensetzungsbereichen.

[0014] Das Copolyester-Elastomer ist vorteilhaft ein Copolyetherester, der im Wesentlichen aus einer Vielzahl von repetierenden langkettigem Ester-Einheiten und kurzkettigen Ester-Einheiten besteht, die über Ester-Verknüpfungen Kopf-zu-Schwanz verbunden sind. Die langkettigen Ester-Einheiten werden durch die Formel dargestellt:



und die kurzkettigen Ester-Einheiten durch die Formel:



worin G ein zweiwertiger Rest ist, der nach der Entfernung von endständigen Hydroxyl-Gruppen von Poly(Allylenoxid)glykol mit einer relativen Molmasse von etwa 400 bis 6.000 und einem Verhältnis Kohlenstoff/Sauerstoff von etwa 2,0 bis 4,3 zurückbleibt; R ist ein zweiwertiger Rest, der nach Entfernung von Carboxyl-Gruppen von einer Dicarbonsäure mit einer Molmasse von weniger als etwa 300 zurückbleibt, die D ist ein zweiwertiger

tiger Rest, der nach Entfernung von Hydroxyl-Gruppen von einem Diol mit einer Molmasse von weniger als etwa 250 zurückbleibt; unter der Voraussetzung, dass diese kurzkettigen Ester-Einheiten etwa 15% bis 95 Gew.% des Copolymeretheresters ausmachen.

[0015] Alternativ ist das Copolyester-Elastomer ein Copolyesterester.

[0016] Copolyetherester-Elastomere und Copolyesterester-Elastomere wurden beispielsweise in den US-P-4981908, 5824421 und 4731380 beschrieben, deren Beschreibungen hiermit als Fundstelle einbezogen sind.

[0017] Polyetherester-Blockcopolymerer und ihre Herstellung wurden auch in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 12, S. 76–177 (1985) und den darin angegebenen Literaturstellen beschrieben.

[0018] Es stehen zahlreiche Polyetherester-Blockcopolymerer kommerziell von einer Reihe von Unternehmen unter verschiedenen Handelsnamen zur Verfügung, wie beispielsweise HYTREL[®] von der E.I. du Pont de Nemours, RITEFLEX[®] von Ticona und ARNITEL[®] von DSM.

[0019] Durch das Variieren des Verhältnisses von hartem/weichem Segment und unter Verwendung verschiedener Alkylenoxide und Molmassen der weichen Segmente wird es möglich, Blockcopolyester mit unterschiedlichen Härten von beispielsweise zwischen Shore D-Härte 30 und 80 zu erhalten.

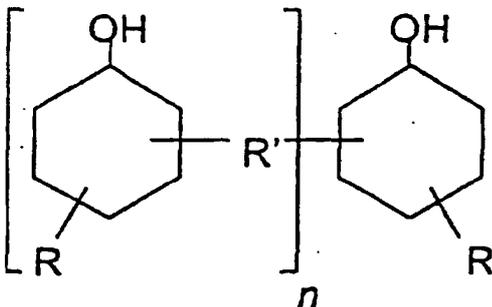
[0020] In Abhängigkeit von dem gewünschten Muster von Merkmalen ist der Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet in der Lage, das Polyetherester-Blockcopolymer für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auszuwählen.

[0021] Das Polyetherester-Blockcopolymer kann die üblichen Additive enthalten, wie beispielsweise Stabilisiermittel, Farbstoffe oder Pigmente, Füllstoffe, Flammhemmmittel oder Verarbeitungshilfsmittel, wie beispielsweise Trennmittel.

[0022] Das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Anwendung gelangende Novolakharz ist ein Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd mit einer mittleren relativen Molekülmasse zwischen 400 und 5.000. Novolakharze werden beschrieben in der Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 11, S. 45–95 (1985).

[0023] Die thermoplastischen Novolakharze werden erzeugt, wenn weniger als eine stöchiometrische Menge an Formaldehyd mit Phenol in einer sauren Lösung umgesetzt wird. Im Allgemeinen enthalten Novolake keine Hydroxymethyl-Gruppen und können sich einfach beim Erhitzen wie im Fall von Resolen vernetzen.

[0024] In der vorliegenden Erfindung verwendbare Novolakharze können näherungsweise mit Hilfe der allgemeinen Polymer-Formel dargestellt werden:



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 1000 sein kann und R Wasserstoff sein kann, ein Halogen (z.B. Brom, Chlor, Fluor, usw.), eine C_1 - C_{16} -Alkyl-Gruppe, eine C_6 - C_{18} -Aryl-Gruppe oder ein C_7 - C_{20} -Arylalkyl-Rest, die beliebig mit einer C_1 - C_{12} -Alkyl-Gruppe oder einem Halogenatom substituiert sein können, oder ein Hydroxyaryl- oder Alkylhydroxyaryl-Rest.

[0025] Darin kann R' CH_2 sein (oftmals bezeichnet als eine Methylen-Brücke) oder eine organische Gruppe, wie beispielsweise ein Harzsäureester.

[0026] Beispiele für die hierin verwendbaren Novolakharze schließen die folgenden ein, ohne auf diese be-

schränkt zu sein: Phenol-Formaldehyd, Resorcin-Formaldehyd, p-Butylphenol-Formaldehyd, p-Ethylphenol-Formaldehyd, p-Hexylphenol-Formaldehyd, p-Propylphenol-Formaldehyd, p-Pentylphenol-Formaldehyd, p-Octylphenol-Formaldehyd, p-Heptylphenol-Formaldehyd, p-Nonylphenol-Formaldehyd, Bisphenol A-Formaldehyd, Hydroxynaphthalenformaldehyd und Alkyl (wie beispielsweise tert-Butyl) Phenol-modifizierte Ester (wie beispielsweise Pentaerythritester) von Harzsäure (speziell teilweise maleierte Harzsäure). Die verschiedenen Novolake unterscheiden sich in ihrer R-substituierten Gruppe, ihren Schmelzpunkten, Viskositäten und anderen Eigenschaften.

[0027] Besonders bevorzugte Harze schließen die thermoplastischen Phenol-Formaldehydharze ein, wie beispielsweise HRJI2700, die bei Schenectady International verfügbar sind.

[0028] Die bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen im typischen Fall 75% bis 98 Gew.% eines Copolyester-Elastomers und 2% bis 25 Gew.% eines Novolakharzes bezogen auf lediglich das Gewicht von Elastomer und Novolak auf.

[0029] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen ferner mindestens einen Acrylat-Kautschuk auf, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Kautschuk, niedrighschmelzendes Nylon oder thermoplastisches Polyurethan in einer Gesamtmenge von weniger als 50 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung und in der Regel bis zu etwa 30 Gew.% der Summen, worin der Kautschuk und das niedrighschmelzende Nylon in der Regel nicht mehr als etwa 20 Gew.% der Summe ausmachen.

[0030] Besonders vorteilhaft als Additive sind thermoplastische Polyurethane (TPU), wie beispielsweise die TPU's, die in den Patentschriften US-P-5344882 und 5731380 beschrieben wurden. Die für die Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeigneten thermoplastischen Polyurethane lassen sich aus solchen auswählen, die kommerziell verfügbar sind oder mit Hilfe von bekannten Verfahren auf dem Gebiet hergestellt werden können. Siehe beispielsweise Rubber Technology, 2. Ausg., herausgegeben von Maurice Morton (1973), Kapitel 17, Urethan-Elastomere, D.A. Meyer, speziell S. 453-6.

[0031] Thermoplastische Polyurethane werden hergeleitet aus der Reaktion von Polyester- oder Polyetherpolyole mit Diisocyanaten und wahlweise auch aus der weiteren Reaktion solcher Komponenten mit Kettenverlängerern, wie beispielsweise niedermolekularen Polyolen und vorzugsweise Diolen, oder mit Diaminen unter Erzeugung von Harnstoffverknüpfungen. Thermoplastische Polyurethane sind in der Regel aus weichen Segmenten zusammengesetzt, beispielsweise Polyether- oder Polyesterpolyole, sowie aus harten Segmenten, die in der Regel aus der Reaktion der niedermolekularen Diole und Diisocyanaten hergeleitet werden. Obgleich ein thermoplastisches Polyurethan ohne harte Segmente verwendet werden kann, enthalten die am besten Einsetzbaren weiche und harte Segmente.

[0032] Verfahren zur Herstellung von TPU's sind gut bekannt und schließen sowohl einstufige als auch mehrstufige Polymerisationen ein. In einer einstufigen Polymerisation oder "One-shot"-Polymerisation werden das Diisocyanat, Polyol und der Kettenverlängerer vereint und umgesetzt, während in einem mehrstufigen Verfahren das Polyol zuerst mit dem Diisocyanat unter Erzeugung eines Prepolymers umgesetzt wird, das anschließend mit dem Kettenverlängerer unter Aufbau der Molmasse umgesetzt wird. Derartige Verfahren wurden beispielsweise veröffentlicht in den US-P-3493634; 3642964; 4169196; 4202957 und 4665126.

[0033] Die TPU's können Antioxidantien, Gleitmittel, Stabilisiermittel und andere Additive enthalten, die üblicherweise in Verbindung mit elastomeren Polyurethanen zur Anwendung gelangen. Diese Additive können in jeder beliebigen geeigneten Stufe der TPU-Herstellung eingebaut werden.

[0034] TPU's sind kommerziell beispielsweise verfügbar bei Elastogran unter dem Warenzeichen ELSTOL-LAN[®], von der B.F. Goodrich Company unter dem Warenzeichen ESTANE[®] und von Dow Chemical unter dem Warenzeichen PELLETHANE[®].

[0035] Kautschukartige Polymere, die in die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung einbezogen werden können, schließen Acrylatterpolymer-Kautschuke ein, wie sie in der US-P-5380785 beschrieben wurden und beispielsweise solche, die bei Goodyear Chemical unter dem Warenzeichen SUNIGUM[®] verfügbar sind, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Blockcopolymere, wie sie beispielsweise bei der Shell Chemical Company unter dem Warenzeichen KRATON[®] verfügbar sind, und Methacrylat/Butadien/Styrol-Mehrphasenverbund-Interpolymere, wie beispielsweise solche, die bei Rohm & Haas Co unter dem Warenzeichen PARALOID[®] verfügbar sind.

[0036] Geeignete niedrigschmelzende Nylone, die in die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung einbezogen werden können, schließen solche ein, die bei E.I. du Pont de Nemours unter dem Warenzeichen EL-VAMIDE® verfügbar sind, und zwar in der Regel in einer Menge bis zu 20 Gew.% der Summe und vorzugsweise bis zu etwa 15 Gew.%.

[0037] Die Erfindung betrifft außerdem einen Artikel, der mindestens zwei miteinander an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen verbundenen Materialien aufweist, wobei ein erstes der verbundenen Materialien ein Copolyester-Elastomer und ein Novolakharz aufweist und speziell in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wie sie vorstehend diskutiert wurden.

[0038] In einem solchen verbundenen Artikel kann das erste Material mit einem zweiten Material verbunden sein, das Polyamid aufweist, Polyester, Polyacetal, Fluorpolymer mit angepfropfter polarer Funktionalität, Polysulfon, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfid, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyetherketonketon oder Polyetheretherketon oder Metall.

[0039] Der verbundene Artikel kann ferner ein drittes Material aufweisen, das an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen mit dem ersten Material verbunden ist, wobei das dritte Material ein Copolyester-Elastomer aufweist.

[0040] Das Copolyester-Elastomer, welches das dritte Material dieses verbundenen Artikels bildet, kann ein Blockcopolyetherester sein, der im Wesentlichen aus einer Vielzahl von repetierenden langkettigen Ester-Einheiten und kurzkettigen Ester-Einheiten besteht, die über Ester-Verknüpfungen Kopf-zu-Schwanz miteinander verbunden sind, wie vorstehend festgelegt wurde, oder ein Copolyesterester, und kann das vorstehend festgelegte Novolakharz und Additive einschließen und ebenfalls die vorstehend festgelegten Gewichtsanteile für die Zusammensetzung haben.

[0041] In einem alternativen verbundenen Artikel kann das erste Material mit einem Metall verbunden sein, wie beispielsweise Aluminium, Chrom, Nickel, Eisen und seinen Legierungen, Silber und Gold.

[0042] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung eines Novolakharzes in einem ersten Material zum klebenden Verbinden des ersten Materials mit einem zweiten Material an einer oder mehreren festgelegten Kontaktflächen, worin speziell das erste Material ein Copolyester-Elastomer aufweist und das zweite Material Polyamid aufweist, Polyester, Polyacetal, Polysulfon, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfid, Fluorpolymer mit einer angepfropften polaren Funktionalität, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyetherketonketon oder Polyetheretherketon oder ein Metall.

[0043] Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zum Herstellen eines Artikels, der ein erstes an einem zweiten Material an einer oder mehreren festgelegten Kontaktflächen gebundenes erstes Material aufweist, umfassend die Schritte der Bereitstellung eines ersten Materials, das ein Copolyester-Elastomer und ein Novolakharz aufweist, und klebendes Verbinden des ersten Materials mit dem zweiten Material an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen.

[0044] Das zweite Material kann Polyamid oder ein anderes der genannten thermoplastischen Harze oder ein Metall sein.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ferner eine der folgenden Reihenfolge von Schritten umfassen: (a) Formen eines Körpers aus dem ersten Material, Formen eines Körpers aus dem zweiten Material und Verschweißen der Körper miteinander unter Erzeugung eines Artikels; b) Formen eines der Materialien zur Erzeugung eines Vorformlings und Spritzgießen des anderen Materials über den Vorformling zur Erzeugung eines Artikels; (c) Formen eines der Materialien zur Erzeugung eines Vorformlings und Extrudieren des anderen Materials über den Vorformling zur Erzeugung eines Artikels; (d) gleichzeitiges Formen des ersten Materials und des zweiten Materials durch Extrusion oder Spritzgießen zur Erzeugung eines Artikels; (e) aufeinanderfolgendes Extrudieren des ersten Materials und des zweiten Materials zur Erzeugung eines Artikels; (f) Formen des ersten Materials zur Erzeugung eines Vorformlings und Auftragen des zweiten Materials und speziell eines Metalls auf den Vorformling.

[0046] Wenn das zweite Material ein Metall ist, wie beispielsweise Aluminium, Chrom, Nickel, Eisen und seine Legierungen, Silber und Gold, so kann das Metall auf einen Vorformling aus dem ersten Material mit Hilfe konventioneller Verfahren aufgetragen werden, wie beispielsweise: Sputtern, Metallisieren unter Vakuum, Aufdrücken, Laminiere oder chemisches oder elektrisches Plattieren oder Kombinationen davon, die alle mit geeig-

neten Wärmebehandlungen verbunden sind.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0047] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen weiter beschrieben und mit den Praktiken nach dem Stand der Technik verglichen. Die Beispiele sind jedoch in keiner Weise zur Beschränkung der Erfindung auszulegen. Die nachfolgend beschriebenen Tests wurden an Proben ausgeführt, die von Zusammensetzungen erhalten wurden, die in Übereinstimmung mit den Beispielen hergestellt wurden. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Anteile und Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen.

[0048] Der Schmelzindex wurde nach dem Standard ISO 1133 bei 230°C mit einer Last von 2,16 kg gemessen. Die Zugeigenschaften wurden bei einer Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/min unter Verwendung einer ISO 5A-Probe gemessen, die aus 2 mm dicken Spritzgussplatten ausgestanzt wurden. Bei diesen Zusammensetzungen ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten gekennzeichnet durch die Werte von Last bei Streckgrenze, Verformung bei Streckgrenze, Spannungsbruch und Dehnungsbruch. Die Glasübergangstemperatur wurde als das Maximum des Signals Tangens Delta in der "dynamischmechanischen Analyse" (DMA) gemessen.

[0049] Die in den Beispielen verwendeten Materialien sind nachfolgend aufgeführt und mit den entsprechenden Warenzeichen und Handelsbezeichnungen angegeben:

TEEE 1: HYTREL® 5586 – ein thermoplastisches Polyester-Elastomer von der E.I. du Pont de Nemours mit einer Shore D-Härte von 55 und einem Schmelzindex von 4,5 g/10 min bei 220°C unter 2,16 kg Last;
 TEEE 2: HYTREL® 5556 – ein thermoplastisches Polyester-Elastomer von der E.I. du Pont de Nemours mit einer Shore D-Härte von 55 und einem Schmelzindex von 7,5 g/10 min bei 220°C unter 2,16 kg Last;
 TEEE 3: HYTREL® HTR8163 HV BK – ein thermoplastisches Polyester-Elastomer von der E.I. du Pont de Nemours mit einer Shore D-Härte von 67 und einem Schmelzindex von 5 g/10 min bei 230°C unter 2,16 kg Last;
 Novolak: HRJ 12700 – ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt von der Schenectady International;
 TPU: ELASTOLLAN® 1174D – ein thermoplastisches Polyurethan-Elastomer von der Elastogran GmbH mit einer Shore D-Härte von 73;
 Kautschuk 1: SUNIGUM® P7395 – ein Acrylat-Terpolymer von der Goodyear Chemical mit einer Shore A-Härte von 53;
 Kautschuk 2: PARALOID® EXL 6600 – ein Methacrylat/Butadien/Styrol-Mehrphasenverbundstoff-Interpolymer von der Rohm & Haas Co.;
 Kautschuk 3: KRATON® G 1651 – ein Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer von der Shell Chemical Company mit einer Shore A-Härte von 76;
 Nylon 1: ELVAMIDE® 8061 – ein Nylon 6, 6/6, 6/10-Terpolymer von der E.I. du Pont de Nemours mit einer Schmelztemperatur von 156°C;
 Nylon 2: ZYTEL® ST811HS – ein superzähes Nylon 6-Harz von der E.I. du Pont de Nemours mit einer Schmelztemperatur von 215°C;
 Nylon/ETFE-Blend: Ein Blend, bestehend aus 80% ZYTEL® 42A, bei dem es sich um Nylon 66 mit hoher Viskosität von der E.I. du Pont de Nemours handelt, und 20% TEFZEL ETFE®, bei dem es sich um ein aus der Schmelze extrudierbares Fluorpolymer von der E.I. du Pont de Nemours handelt.

BEISPIELE

[0050] Beispiele 1 bis 11 (Tabelle 1) veranschaulichen die Erfindung und C1 bis C21 (Tabelle 2) sind Vergleichsbeispiele.

[0051] Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Zusammensetzungen wurden durch Mischen der Komponenten in den beschriebenen Anteilen und Schmelzcompoundieren der resultierenden Mischungen auf einem Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 40 mm hergestellt. Die Extrusionsbedingungen waren folgende: Temperaturprofil des Extruders: Abnahme von 230°C am Einfülltrichter auf 200° am Extruderwerkzeug; Werkzeugtemperatur: 200°C; Schneckendrehzahl: 300 U/min. Die gemessenen Schmelztemperaturen für die verschiedenen Zusammensetzungen lagen im Bereich von 210° bis 245°C.

[0052] Sofern es möglich war, wurde das Extrudat zu Strängen ausgezogen, in einem Wasserbad gekühlt und pelletisiert. Tabelle 1 zeigt, dass dieses bei allen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Fall war, während Tabelle 2 zeigt, dass Vergleichsbeispiele C19 bis C21 die Stränge ein sehr starkes Quellen und eine Neigung zum Reißen am Werkzeug des Extruders zeigten.

[0053] Der Schmelzindex (in g/10 min bei 230°C, 2,16 kg) der Beispiele 1 bis 11 und Vergleichsbeispiele C1

bis C18 wurde nach dem Trocknen der Pellets für 2 Stunden bei 100°C gemessen. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

TABELLE I

	Beispiele 1 bis 11										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
TEEE 1	98	95	90	85	75	60	75	75	75	75	75
Novolak	2	5	10	15	25	40	10	10	10	10	10
Nylon 1							15				
TPU								15			
Kautschuk 1									15		
Kautschuk 2										15	
Kautschuk 3											15
Schmelzindex	5,8	6,3	7,9	9,4	12	27	6,3	5,4	10	8,1	10
Schweiss-Festigkeit	1,34	1,44	1,49	1,59	1,77	(a)	1,22	1,50	1,30	(a)	(a)

Hinweis: "(a)": Die Zusammensetzung zeigte ein starkes Anhaften in der Form.

[0054] Die Pellets wurden getrocknet und im Spritzgießen zu 2 mm dicken Platten geformt. Die Bedingungen des Spritzgießens waren die folgenden: Schmelztemperatur 230°C, Formtemperatur 45°C, Haltedruck 70 MPa, Gesamtzeit des Zyklus 40 bis 60 Sekunden. Die Zusammensetzungen von Beispiel 6, 10 und 11 zeigten ein starkes Anhaften an der Form während dieses Prozesses. Dieses zeigt eine starke Haftung an Metallen und macht diese Beispiele für andere Verarbeitungsmethoden verwendbar.

[0055] Die auf diese Weise hergestellten geformten Platten wurden von Kante zu Kante zu geformten Platten aus Nylon 2 unter Anwendung der Wärmereflexionsspiegel-Methode mit den folgenden Bedingungen verschweißt: Wärmereflexionsspiegel bei 600°C; Proben im Abstand von 2 mm zum Spiegel zur Strahlungserhitzung angeordnet; Beheizungszeiten: 40 Sekunden bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen, 60 Sekunden bei Nylon 2; Platten von Hand für 10 Sekunden Kante an Kante gedrückt.

TABELLE 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
TEEE 1	100														50	70	50	40	50	40	
TEEE 2		100	90	80	70	60	90	80	70	60	90	80	70	60							40
Novolac																					
Nylon 1					10				10				10				10	20	50	30	30
TPU						20				20				20	50	30	40	40		30	30
Kautschuk 1			10	20	20	20															
Kautschuk 2							10	20	20	20											
Kautschuk 3											10	20	20	20							
Schmelzindex (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	6,4	9,5	8,7	4,3	2,4	7	5,6	1,7	1	1,6	8,1	4,7	3,9	12	26	13	20	25	(b)	(b)	(b)
Schweißfestigkeit an Nylon 2 [kN]		0,14	0,88	0,40	0,93	1,19	0,95	0,79	1,00	1,30	0,67	0,85	0,68	1,28	1,06	1,53	1,29	0,66			

Hinweis: "(b)": Die Zusammensetzung ließ sich nicht pelletisieren, da die Stränge ein sehr starkes Quellen und eine Neigung zum Reißen am Werkzeug des Extruders zeigten.

[0056] Die Schweißfestigkeit an dem Nylon 2 wurde als diejenige Kraft in kN festgelegt, die zum Trennen dieser zwei verschweißten Platten erforderlich war, indem eine Zugmaschine mit 100 min/min Ziehgeschwindigkeit angewendet wurde. Die gemessenen Werte der Schweißfestigkeit sind in den Tabellen 1 und 2 angege-

ben.

[0057] Aus den Tabellen 1 und 2 kann entnommen werden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine verbesserte Schweißfestigkeit gegenüber den Vergleichsbeispielen zeigten. Dieses kommt noch zu ihrem Viskositätsbereich hinzu, wodurch sie sich zum Verarbeiten mit Hilfe der Verfahren des Spritzgießens und der Extrusion eignen.

[0058] Die Glasübergangstemperatur und die Zugeigenschaften wurden bei mehreren Zusammensetzungen von Beispiel 1 bis 8 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. In den binären Blends von TEEE und Novolak nahm die Glasübergangstemperatur mit dem Anteil von Novolak zu, wobei bei gleichem Gehalt an Novolak die Glasübergangstemperatur auch durch das Vorhandensein einer dritten Komponente beeinflusst wird. In all diesen Beispielen bleiben sowohl die Glasübergangstemperaturen als auch die Zugeigenschaften einwandfrei innerhalb des Bereichs, der für thermoplastische Polyester-Elastomere charakteristisch ist.

TABELLE 3

	Beispiele 1 bis 8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TEEE 1	98	95	90	85	75	60	75	75
Novolak	2	5	10	15	25	40	10	10
Nylon 1							15	
TPU								15
Last bei Streckgrenze (MPa)	14,1	13,9	13,6	13,5	17,4	25,1	23,2	18
Verformung bei Streck-Grenze (%)	31	36	37	39	21	5	15	26
Belastung bei Reißen (MPa)	24	23	21	28	34	38	29	29
Verformung bei Reißen (%)	368	381	370	469	408	358	328	411
Glasübergang-Temperatur °C	-15,5	-9,2		14,8	35,4		-25,8	-6,8

BEISPIELE 12 UND 13 UND VERGLEICHSBEISPIEL 22

[0059] Es wurden dreilagige Schläuche extrudiert, worin die Zusammensetzungen der inneren, der mittleren und der äußeren Lagen der Beschreibung in Tabelle 4 entsprachen und die mittlere Lage in Beispiel 12 und 13 aus einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung bestand.

TABELLE 4

	Beispiel 12	Beispiel 13	C22
Innere Lage	Nylon-EFTE-Blend	Nylon-EFTE-Blend	Nylon-EFTE-Blend
Mittlere Lage	80% TEEE 1 + 20% Novolak	90% TEEE 1 + 10% Novolak	85% TEEE 1 + 15% Kautschuk 1
Äußere Lage	TEEE 3	TEEE 3	TEEE 3

[0060] Nach der Extrusion wurden aus den Schläuchen kleine Streifen geschnitten und die Haftung der Lagen getestet. Die Lagen konnten weder mit einem Messer noch durch Torsion der Streifen getrennt werden. In einem an den Streifen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm/min ausgeführten Zugversuch wurde während des Versuches keine Schichtentrennung der verschiedenen Lagen festgestellt, und die drei Lagen rissen gemeinsam bei einer Dehnung von mehr als 100%, wobei die gerissenen Stücke der Lagen noch immer nicht voneinander getrennt werden konnten.

[0061] Bei den Vergleichsbeispielen 22 war die Adhäsion zwischen den inneren und mittleren Lagen gering und sie ließen sich mühelos mit dem Nagel voneinander trennen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, aufweisend:

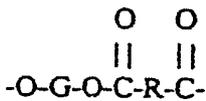
A) 60% bis 99 Gew.% eines Copolyester-Elastomers, und

B) 1% bis 40 Gew.% eines Novolakharzes,

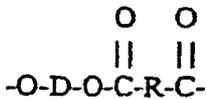
wobei die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht von A und B bezogen sind,

worin die Zusammensetzung mehr als 50 Gew.% A bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aufweist und worin das Novolakharz ein Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd mit einer mittleren relativen Molekülmasse zwischen 400 und 5.000 ist, oder worin die Zusammensetzung ferner mindestens einen Acrylat-Kautschuk aufweist, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Kautschuk, niedrig schmelzendes Nylon oder thermoplastisches Polyurethan in einer Gesamtmenge von weniger als 50 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolyester-Elastomer ein Copolyetherester ist, im Wesentlichen bestehend aus einer Vielzahl von repetierenden langen Ester-Ketteneinheiten und kurzen Ester-Ketteneinheiten, die über Kopf-Schwanz-Form durch Esterverknüpfungen verbunden sind, wobei die langen Ester-Ketteneinheiten dargestellt werden durch die Formel:



und die kurzen Ester-Ketteneinheiten dargestellt werden durch die Formel:



worin G ein zweiwertiger Rest ist, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxyl-Gruppen von einem Poly(alkylenoxid)glykol mit einer relativen Molekülmasse von etwa 400 bis 6.000 und einem Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis von etwa 2,0 bis 4,3 zurückbleibt; R ist ein zweiwertiger Rest, der nach der Entfernung von Carboxyl-Gruppen von einer Dicarbonsäure mit einer relativen Molekülmasse kleiner als etwa 300 zurückbleibt, und D ist ein zweiwertiger Rest, der nach Entfernung von Hydroxyl-Gruppen von einem Diol mit einer relativen Molekülmasse kleiner als etwa 250 zurückbleibt, und zwar unter der Voraussetzung, dass die Menge der kurzen Ester-Ketteneinheiten etwa 15% bis 95 Gew.% des Copolyetheresters betragen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolyester-Elastomer ein Copolyesterester ist.

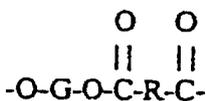
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufweisend 75% bis 98 Gew.% eines Copolyester-Elastomers und 2% bis 25 Gew.% eines Novolakharzes bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymer-Elastomers und Novolakharzes.

5. Artikel, aufweisend mindestens 2 an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen klebend miteinander verbundenen Materialien, wovon das erste der klebend miteinander verbundenen Materialien ein Copolyester-Elastomer und ein Novolakharz aufweist, worin das erste Material 60% bis 99 Gew.% eines Copolyester-Elastomers aufweist und 1% bis 40 Gew.% eines Novolakharzes, wobei diese Gewichtsprozentangaben auf das Gesamtgewicht von Copolyester-Elastomer und Novolakharz bezogen sind.

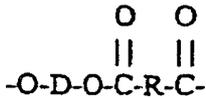
6. Artikel nach Anspruch 5, worin ein zweites der klebend miteinander verbundenen Materialien aufweist: Polyamid, Polyester, Polyacetal, Polysulfon, Polyphenylenoxid, Polyphenylsulfid, Fluorpolymer mit aufgepfropfter polarer Funktionalität, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyetherketonketon, Polyetheretherketon oder Metall.

7. Artikel nach Anspruch 6, ferner aufweisend ein an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen des ersten Materials klebend verbundenes drittes Material, worin das dritte Material ein Copolyester-Elastomer aufweist.

8. Artikel nach Anspruch 5, worin das Copolyester-Elastomer des dritten Materials ein Copolyetherester ist, im Wesentlichen bestehend aus einer Vielzahl von repetierenden langen Ester-Ketteneinheiten und kurzen Ester-Ketteneinheiten, die in Kopf-Schwanz-Form über Esterverknüpfungen verbunden sind, wobei die langen Ester-Ketteneinheiten dargestellt werden durch die Formel:



und die kurzen Ester-Ketteneinheiten dargestellt werden durch die Formel:



worin G ein zweiwertiger Rest ist, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxyl-Gruppen von einem Poly(allrylenoxid)glykol mit einer relativen Molekülmasse von etwa 400 bis 6.000 und einem Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis von etwa 2,0 bis 4,3 zurückbleibt; R ist ein zweiwertiger Rest, der nach der Entfernung von Carboxyl-Gruppen von einer Dicarbonsäure mit einer relativen Molekülmasse kleiner als etwa 300 zurückbleibt, und D ist ein zweiwertiger Rest, der nach Entfernung von Hydroxyl-Gruppen von einem Diol mit einer relativen Molekülmasse kleiner als etwa 250 zurückbleibt, und zwar unter der Voraussetzung, dass die Menge der kurzen Ester-Ketteneinheiten etwa 15% bis 95 Gew.% des Copolyetheresters betragen.

9. Artikel nach Anspruch 5, worin das Copolyester-Elastomer ein Copolyesterester ist.

10. Artikel nach Anspruch 5, worin das Novolakharz ein Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd mit einer mittleren relativen Molekülmasse zwischen 400 und 5.000 ist.

11. Artikel nach Anspruch 5, worin das erste Material 75% bis 98 Gew.% eines Copolyester-Elastomers aufweist und 2% bis 25 Gew.% eines Novolakharzes bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymer-Elastomers und Novolakharzes.

12. Artikel nach Anspruch 5, worin das erste Material ferner mindestens einen Acrylat-Kautschuk, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Kautschuk, niedrig schmelzendes Nylon oder thermoplastisches Polyurethan in einer Gesamtmenge weniger als 50 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aufweist.

13. Verwendung eines Novolakharzes in einem ersten Material, das ein Copolyester-Elastomer aufweist, um das erste Material mit einem zweiten Material an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen zu verbinden.

14. Verwendung nach Anspruch 13 zum klebenden Verbinden des ersten Materials mit einem zweiten Material, aufweisend: Polyamid, Polyester, Polyacetal, Polysulfon, Polyphenylenoxid, Polyphenylsulfid, Fluorpolymer mit aufgepfropfter polarer Funktionalität, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyetherketonketon, Polyetheretherketon oder Metall.

15. Verfahren zum Herstellen eines Artikels, aufweisend ein erstes Material, das klebend mit einem zweiten Material an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen verbunden ist, umfassend die Schritte der Bereitstellung eines ersten Materials, das ein Copolyester-Elastomer und ein Novolakharz aufweist, und klebendes Verbinden des ersten Materials mit dem zweiten Material an einer oder mehreren begrenzten Kontaktflächen.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem das zweite Material aufweist: Polyamid, Polyester, Polyacetal, Polysulfon, Polyphenylenoxid, Polyphenylsulfid, Polycarbonat, Fluorpolymer mit aufgepfropfter polarer Funktionalität, Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyetherketonketon, Polyetheretherketon oder Metall.

17. Verfahren nach Anspruch 16, ferner umfassend die folgende Reihenfolge von Schritten:

- (a) Formen eines Körpers aus dem ersten Material, Formen eines Körpers aus dem zweiten Material und Verschweißen der Körper miteinander unter Erzeugung eines Artikels;
- (b) Formen eines der Materialien zur Erzeugung eines Vorformlings und Spritzgießen des anderen Materials über den Vorformling zur Erzeugung eines Artikels;
- (c) Formen eines der Materialien zur Erzeugung eines Vorformlings und Extrudieren des anderen Materials über den Vorformling zur Erzeugung eines Artikels;
- (d) gleichzeitiges Formen des ersten Materials und des zweiten Materials durch Extrusion oder Spritzgießen zur Erzeugung eines Artikels;
- (e) aufeinanderfolgendes Extrudieren des ersten Materials und des zweiten Materials zur Erzeugung eines Artikels; oder
- (f) Formen des ersten Materials zur Erzeugung eines Vorformlings und Auftragen des zweiten Materials und

speziell eines Metalls auf den Vorformling.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen