

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.01.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.01.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/179246**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.11.2002**
(Věstník č. 11/2002)
(86) PCT číslo: **PCT/US01/02482**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/055257**

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 2881

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/10

(71) Přihlašovatel:

**ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L. P., Akron,
OH, US;**

(72) Původce:

**Ouhadi Trazollah, Liège, BE;
Lawrence Gary K., Akron, OH, US;
Pfeiffer Joseph E., Akron, OH, US;**

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Termoplastické elastomery se zlepšenou adhezí

(57) Anotace:

Adhezivní kompozice, zahrnující termoplastický elastomer a blokový kopolymer s tvrdými vinylaromatickými bloky a měkkými bloky dienů a vinylaromatických monomerů, kde termoplastický elastomer obsahuje směs termoplastického olefinického homopolymeru nebo kopolymeru a olefinického kaučuku s případnými aditivami.

23.08.02

Termoplastické elastomery se zlepšenou adhezí

Oblast techniky

Tento vynález se obecně týká materiálů na bázi termoplastických elastomerů (TPE). Termoplastické elastomery se v širším smyslu definují jako kaučukovité materiály, které, na rozdíl od běžných vulkanizovaných kaučuků, lze zpracovávat a recyklovat jako termoplasty, a přitom mají za provozních teplot vlastnosti a použití podobné jako vulkanizovaný kaučuk. Vynález se specifičtěji týká termoplastických elastomerů modifikovaných přidáním specifických vinylaromatických blokových kopolymerů. Kompozicím podle vynálezu se zlepšily adhezivní vlastnosti vůči polymerním substrátům, zejména vůči konstrukčním termoplastům.

Dosavadní stav techniky

Směsi vykazující kombinaci jak termoplastických tak elastických vlastností se obvykle získávají spojením termoplastické pryskyřice s elastomerním materiálem tím způsobem, že elastomer se stejnoměrně a jemně disperguje v kontinuální fázi termoplastu jako fáze nespojitých částic. Raná práce týkající se vulkanizace elastomerní fáze se nalezne v patentu USA č. 3 037 954, popisujícím statickou vulkanizaci i dynamickou vulkanizaci, při níž se vulkanizovatelný elastomer disperguje v termoplastické polymerní pryskyřici a elastomer se vulkanizuje (síťuje) za nepřetržitého míchání a stříhového namáhání směsi.

Patent USA č. 4 130 535 popisuje termoplastické elastomerní kompozice obsahující termoplastické olefinické pryskyřice a olefinické kopolymerní kaučuky, připravené dynamickou vulkanizací, přičemž se kaučuková složka vulkanizuje do té míry, že je v podstatě nerozpustná v běžných rozpouštědlech kaučuků. Ohledně adhezních vlastností těchto kompozic se neuvádějí žádné podrobnosti, ale je známo, že nemodifikované nepolární termoplastické elastomery zpravidla na konstrukční pryskyřice neadherují.

Snahy zlepšit adhezní vlastnosti termoplastických

elastomerů se daly vnesením funkcionalizovaných termoplastických pryskyřic do směsí. Jeden takový přístup popisuje patent USA č. 4 957 968, který popisuje přidavek funkcionalizovaného polyolefinu pro zlepšení adheze ke kovům a polárním polymerům. Patent USA č. 5 843 577 popisuje vnesení polyamidových kopolymerů a funkcionalizovaného polyolefinu pro zlepšení adheze k polyamidům. Patent USA č. 5 852 118 popisuje přidání blokových kopolymerů funkcionalizovaného olefinu, termoplastického polyurethanu, kopolyesteru nebo kopolyamidu a isokyanátu.

Problém dosažení dobré adheze termoplastických elastomerů k polymerním podkladům a zvláště k podkladům na bázi polárních konstrukčních termoplastů však v těchto patentech buď nebyl vyřešen, nebo popsané způsoby byly pro praktickou aplikaci příliš složité.

Podstata vynálezu

Tento vynález se zakládá na objevu, že termoplastická elastomerní kompozice se zlepšenou adhezí se získá vnesením do TPE flexibilního blokového kopolymeru složeného z bloků vinylaromatických monomerů a bloků dienů a vinylaromatických monomerů, který má specifickou molekulární strukturu. Podrobněji se tento vynález týká kompozice na bázi termoplastického elastomeru obsahující a) 25 až 90 procent hmotnostních termoplastického elastomeru a b) 10 až 75 % hmotn. blokového kopolymeru obsahujícího tvrdé bloky vinylaromatických monomerů (S) s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky dienů a vinylaromatických monomerů (B/S) s teplotou skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícího alespoň blokovou strukturu S-B/S-S, v níž je obsah dienu pod 40 % hmotn. veškerého blokového kopolymeru a měkké bloky B/S dosahují nejméně 50 % hmotn. veškerého blokového kopolymeru, vztaženo na celkovou hmotnost (a) + (b).

V dalším provedení se tento vynález týká adhezivní kompozice obsahující

(a) od 50 do 75 % hmotn. termoplastického elastomeru, v němž je

obsažena směs polypropylenu a kaučuku na bázi dynamicky vulkanizovaného terpolymeru ethylen-propylen-nekonjugovaný dien a

(b) od 25 do 50 % hmotn. blokového kopolymery obsahujícího tvrdé bloky styrenu s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky 1,3-butadienu a styrenu s teplotou skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícího nejméně blokovou strukturu styren-1,3-butadien/styren-styren, přičemž obsah 1,3-butadienu je menší než 40 % hmotn. veškerého blokového kopolymery a měkké bloky dosahují nejméně 50 procent hmot veškerého blokového kopolymery, vztaženo na celkovou hmotnost (a) + (b).

Dále se vynález týká způsobu přípravy adhezivní kompozice, který zahrnuje stupeň míšení termoplastického elastomeru s blokovým kopolymery obsahujícím tvrdé bloky vinylaromatických monomerů (S) s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky dienu a vinylaromatických monomerů (B/S) s teplotou skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícím alespoň blokovou strukturu S-B/S-S, v níž je obsah dienu pod 40 % hmotn. veškerého blokového kopolymery a měkké bloky B/S dosahují nejméně 50 % hmotn. veškerého blokového kopolymery.

V dalším provedení se tento vynález týká tvarovaného výrobku obsahujícího alespoň jednu vrstvu termoplastického podkladu, který je v alespoň částečném adhezním kontaktu s výše uvedenou kompozicí.

Výhodná provedení jsou zřejmá z následujících závislých nároků.

Termoplastická elastomerní složka (a) může být olefinický termoplastický elastomer, v němž jsou termoplastický olefinický polymer a olefinický kaučuk za tepla při stříhovém namáhání smíchány v přítomnosti vulkanizační přísady, aby došlo k alespoň částečné vulkanizaci (zesítnění) kaučukové složky a vzniku termoplastického vulkanizátu (TPV). Složkou termoplastického elastomeru (a) též může být styrenový blokový kopolymer nebo směs olefinických a styrenových termoplastických elastomerů.

V dalším provedení vynálezu se do kompozice mohou vnést

termoplastické polyurethany.

Olefinický termoplastický elastomer

Termoplastická olefinická polymerní složka

Polyolefiny vhodné pro použití v kompozicích podle vynálezu zahrnují termoplastické krystalické polyolefinické homopolymery a kopolymery. Výhodně se připravují z monoolefinických monomerů se 2 až 7 uhlíkovými atomy jako jsou ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, 1-penten, 1-hexen, 1-okten, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 5-methyl-1-hexen, jejich směsi a kopolymery s (meth)akryláty a/nebo vinylacetáty. Výhodně však jsou monomery s 3 až 6 uhlíkovými atomy, přičemž se přednost dává propylenu. V tomto textu používaný termín polypropylen zahrnuje homopolymery propylenu stejně jako reaktorové a/nebo statistické kopolymery propylenu, které mohou obsahovat 1 až 30 % hmotn. ethylenu a/nebo alfa-olefinového komonomeru se 4 až 16 uhlíkovými atomy a jejich směsi.

Polypropylen může mít různé typy krystalické struktury jako například isotaktickou nebo syndiotaktickou a různé stupně krystalinity včetně materiálů s vysokým procentuálním podílem amorfní struktury jako jsou "elastické" polypropyleny. Dalšími polyolefiny, jež lze užít podle vynálezu, jsou polyethyleny s vysokou, nízkou, lineární nízkou a velmi nízkou hustotou a kopolymery ethylenu s (meth)akryláty a/nebo vinylacetáty.

Výše zmíněné polyolefiny se mohou připravit pomocí běžných katalytických systémů typu Ziegler-Natta nebo polohově preferenčních katalyzátorových systémů typu "single site". Při provádění vynálezu se mohou užít komerčně dodávané polyolefiny.

Bylo zjištěno, že množství termoplastického polyolefinu potřebného pro přípravu použitelné termoplastické elastomerní kompozice je zpravidla od 8 do 90 % hmotn., za předpokladu, že celkové množství polyolefinu a olefinického kaučuku je 35 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost termoplastického polyolefinu, olefinického kaučuku a případných přísad. Je výhodné, když obsah termoplastického polyolefinu je v rozmezí 10 až 60 % hmotn.

Olefinická kaučuková složka

Vhodné monoolefinické kopolymerní kaučuky zahrnují nepolární kaučukovité kopolymery dvou nebo více alfa-monoolefinů, výhodně kopolymerovaných s nejméně jedním polyenem, obvykle dienem. Může se použít kaučuk na bázi nasyceného monoolefinického kopolymeru, například ethylen-propylenový kopolymerní kaučuk (EPM). Vhodnější však je nenasyčený monoolefinický kaučuk jako je EPDM. EPDM je terpolymer ethylenu, propylenu a nekonjugovaného dienu. Vyhovující nekonjugované dieny jsou 5-ethyliden-2-norbornen (ENB), 1,4-hexadien, 5-methylen-2-norbornen (MNB), 1,6-oktadien, 5-methyl-1,4-hexadien, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien, 1,3-cyklopentadien, 1,4-cyklohexadien, dicyklopentadien (DCPD) a vinylnorbornen (VNB).

Butylkaučuky jsou v kompozicích termoplastických elastomerů rovněž použitelné. V tomto popisu a nárocích termín butylkaučuk znamená kopolymery isoolefinu a konjugovaného monoolefinu, terpolymery isoolefinu s konjugovaným monoolefinem nebo bez něj a divinylaromatickými monomery, a halogenované deriváty takových kopolymerů a terpolymerů. Dalším vhodným kopolymerem v rozsahu olefinického kaučuku podle tohoto vynálezu je kopolymer C4-C7-iso-monoolefinu a p-alkylstyrenu a výhodně jeho halogenované deriváty. Množství halogenu v tomto kopolymeru, převážně v p-alkylstyrenu, je od 0,1 do 10 % hmotn. Výhodným příkladem je bromovaný kopolymer isobutylenu a p-methylstyrenu. Přírodní kaučuky jsou rovněž olefinické kaučuky vhodné pro použití v kompozici termoplastického elastomeru.

Množství olefinického kaučuku v termoplastickém elastomeru je zpravidla od 70 do 10 % hmotn., za předpokladu, že celkové množství termoplastického polyolefinu a olefinického kaučuku je nejméně 35 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polyolefinu, kaučuku a případných přísad. Je výhodné, když obsah olefinického kaučuku je v rozmezí 50 až 10 % hmotn.

Přísady

Termoplastické elastomery mohou případně obsahovat ztužující a neztužující plnidla, změkčovadla, antioxidanty, stabilizátory, procesní oleje, oleje jako nastavovadla, maziva, antiadhezní prostředky, antistatická činidla, vosky, pěnotvorné prostředky, pigmenty, zhášedla a další procesní pomocná činidla známá v kaučukářství. Tyto přísady mohou představovat až 65 % hmotn., výhodně až 50 % hmotn., z hmotnosti kompozice.

Použitelná plnidla a nastavovadla zahrnují běžné anorganické sloučeniny jako je uhličitán vápenatý, hlínky, oxid křemičitý, mastek, oxid titaničitý, saze a podobně. Procesní oleje v kaučukářství jsou obvykle parafinické, naftenické nebo aromatické oleje odvozené od ropných frakcí. Tyto oleje se zvolí podle specifického druhu kaučuku nebo kaučukové komponenty použité v kompozici.

Zpracování

Olefinická kaučuková složka v olefinickém termoplastickém elastomeru je většinou uvnitř kontinuální polyolefinové matrice přítomna v malých částicích, to znamená v mikročásticích, i když v závislosti na množství kaučuku v poměru k termoplastické pryskyřici a stupni případné vulkanizace kaučuku je též možná morfologie vzájemně se protínajících spojitých prostředí nebo inverze fází. Je výhodné, když je kaučuk alespoň zčásti vulkanizován, a nejvýhodnější je, když je vulkanizován (síťován) úplně.

Částečného nebo úplného zesíťování se dosáhne přidavkem vhodného vulkanizačního činidla ke směsi termoplastického olefinického polymeru a olefinického kaučuku a vulkanizací kaučuku do potřebného stupně v podmínkách vulkanizace. Je výhodné provést síťování způsobem dynamické vulkanizace. V tomto popisu a nárocích užívaný výraz dynamická vulkanizace znamená způsob vulkanizace nebo síťování (tvrzení), při němž se kaučuk vulkanizuje v podmínkách stříhového namáhání a teploty nad teplotou tání polyolefinové složky.

Osoby se standardními zkušenostmi v oboru znají vhodná

množství a druhy vulkanizačních činidel i podmínek potřebných pro dosažení potřebného stupně vulkanizace. Lze užít kteréhokoli systému síťování, pokud je za daných vulkanizačních podmínek vhodný pro elastomerní složku a je kompatibilní s termoplastickou olefinickou polymerní složkou kompozice. Vulkanizační činidla zahrnují síru, donory síry, oxidy kovů, fenolické pryskyřičné systémy, maleinimidy, systémy na bázi peroxidu, hydrosilylační systémy, vysokoenergetické záření a podobně, a to s urychlovači a pomocnými činidly.

Zde používané výrazy plně vulkanizovaný nebo zcela vulkanizovaný znamenají, že se složka olefinického kaučuku kompozice zesítíla do stupně, kdy elastomerní vlastnosti síťovaného kaučuku se podobají vlastnostem kaučuku v běžném stupni vulkanizace bez ohledu na kompozici termoplastického elastomeru. Stupně zesíťení (vytvrzení) kaučuku se též mohou vyjádřit jako obsah gelu, hustota síťování nebo množství nezesíťeného kaučuku, který lze extrahovat rozpouštědlem pro kaučuk. V oboru jsou dobře známa všechna tato vyjádření.

Na 100 dílů hmotnostních kaučukové složky, jež se má vulkanizovat, se obvykle užívá 5 až 20 dílů hmotnostních vulkanizačního činidla.

Styrenový termoplastický elastomer

Jiný termoplastický elastomer použitelný podle vynálezu je blokový kopolymer styren/konjugovaný dien/styren, přičemž případně je konjugovaný dien zčásti nebo zcela hydrogenovaný, nebo jeho směsí. Zpravidla může tento blokový kopolymer obsahovat styrenu 10 až 50 % hmotn., výhodněji 25 až 35 % hmotn. a 99 až 50 % hmotn., výhodněji 75 až 35 % hmotn. konjugovaného dienu, vztaženo na uvedený blokový kopolymer. Nejvýhodnější je však blokový kopolymer obsahující 30 % hmotn. styrenu a 70 % hmotn. konjugovaného dienu. Konjugovaný dien se zvolí z butadienu, isoprenu nebo jejich směsí. Specifické blokové kopolymery typu styren/konjugovaný dien/styren jsou blokové kopolymery SBS, SIS, SIBS, SEBS a SEPS. Tyto blokové kopolymery jsou v oboru známé a jsou komerčně dostupné.

Blokový kopolymer se případně může dále smíchat s polyolefinem nebo běžným aditivem nebo jejich směsí. Styrenový termoplastický elastomer takto případně dále obsahuje až 60 % hmotn. takového homopolymerního polyolefinu nebo kopolymeru, nebo přísady nebo jejich směsi, vztaženo na celkovou hmotnost blokového kopolymeru, polyolefinu a/nebo přísad. Je výhodné, když styrenový termoplastický elastomer obsahuje nejméně 10 % hmotn. polyolefinu. Termoplastické polyolefiny se vyberou z polyolefinů zmíněných výše v souvislosti s olefinickými termoplastickými elastomery.

Termoplastickou elastomerní složku podle vynálezu mohou též představovat směsi olefinického termoplastického elastomeru (obsahující polyolefin, kaučuk a případně i přísady) se styrenovým termoplastickým elastomerem (obsahujícím blokový kopolymer, případně polyolefin a/nebo aditiva). Výhodné směsi obsahují 5 až 95 % hmotn. olefinického termoplastického elastomeru a 95 až 5 % hmotn. styrenového termoplastického elastomeru, vztaženo na celkovou hmotnost termoplastické elastomerní složky. Tyto směsi se mohou připravit běžnými způsoby sestavování směsí známými v oboru.

Termoplastická elastomerní složka kompozice je obvykle přítomna v množství od 25 do 90 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost termoplastického elastomeru a flexibilního blokového kopolymeru. Je výhodné, když je obsažena v množství 25 až 85 % hmotn. a nejvýhodnější od 50 do 75 % hmotn.

Termoplastický polyurethan

V dalším provedení vynálezu se do adhezivní kompozice může zahrnout termoplastický polyurethan (TPU). Z hlediska formulace nemá složka TPU jiné omezení, než aby byla skutečně termoplastická, to znamená že se připravuje z bifunkčních přísad, to jest z organických diisokyanátů a složek v podstatě bifunkčních skupinami obsahujícími aktivní vodík. Často však lze použít menších podílů přísad s vyšší substitucí než dvěma skupinami. Je tomu tak zvláště v případě použití nastavovadel jako jsou glycerol, trimethylolpropan a podobně. V rozsahu

tohoto vynálezu lze použít kteréhokoliv z materiálů TPU známých v oboru.

Výhodným TPU je polymer připravený ze směsi obsahující nejméně jeden organický diisokyanát, nejméně jeden polymerní diol a nejméně jedno bifunkční nastavovadlo. TPU se může připravit z prepolymeru, kvaziprepolymeru a jednorázovými způsoby běžně používanými v oboru.

Složka TPU se může vnášet v množství v rozmezí od 10 do 50 % hmotn., výhodně od 15 do 35 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost termoplastického elastomeru, TPU a flexibilního blokového kopolymeru.

Flexibilní blokový kopolymer

Kompozice podle vynálezu obsahuje složku flexibilního blokového kopolymeru, který představuje blokový kopolymer obsahující tvrdé bloky vinylaromatických monomerů (S) a statistické měkké mezibloky dien/vinylaromatických monomerů (B/S). Tyto blokové kopolymery obsahují nejméně blokovou strukturu S-B/S-S. Teplota skelného přechodu (T_g) bloku S je obvykle nad 25 °C a teplota skelného přechodu T_g bloku BS je většinou pod 25 °C. Blok B/S se skládá z 75 až 30 % hmotn. vinylaromatického monomeru a 25 až 70 % hmotn. dienového monomeru. Zvláště výhodné flexibilní bloky B/S mají obsah vinylaromatického monomeru 60 až 40 % hmotn. a obsah dienového monomeru 40 až 60 % hmotn. Obsah dienu je menší než 40 % hmotn. z veškerého blokového kopolymeru, výhodně 35 % hmotn., a podíl měkkých bloků B/S dosahuje nejméně 50 % hmotn., výhodně 70 % hmotn. Složka blokového kopolymeru má nízký modul a nízkou konvenční mez průtažnosti při vysokém prodloužení.

Vhodné vinylaromatické monomery zahrnují styren, alkylem substituované styreny jako je p-methylstyren, vinyltoluen a směsi těchto monomerů. Výhodným monomerem je styren. Vhodné styrenové monomery zahrnují 1,3-butadien, isopren, piperylen, fenylbutadien a směsi uvedených monomerů. Výhodným monomerem je 1,3-butadien. Konjugovaný dienový monomer též může být plně nebo zčásti hydrogenován.

Blokové kopolymery použitelné v kompozicích termoplastického elastomeru podle vynálezu jsou v oboru známé a jsou blíže popsány v kanadském patentu č. 2 193 264 a v mezinárodních patentových přihláškách WO 96/20248, WO 96/23823, WO 98/12240 a WO 99/46330. Obvykle se připravují stupňovitou aniontovou polymerací iniciovanou butyllithiem, ale kondenzace živých S-B/S dvojbloků nebo bifunkční iniciace jsou rovněž známé způsoby.

Množství složky blokového kopolymery v kompozici podle vynálezu je obvykle v rozmezí od 10 do 75 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost kompozice včetně složky termoplastického elastomeru, aditiv a složky flexibilního blokového kopolymery. Výhodné množství flexibilního blokového kopolymery je v rozmezí od 15 do 75 % hmotn., přičemž je nejvýhodnější obsah 25 až 50 % hmotn.

Příklady provedení vynálezu

Při přípravě termoplastických elastomerů podle vynálezu se užívalo následujícího obecného postupu. Kompozice se připravila v typickém dvoušnekovém stroji pro míchání termoplastů, i když jsou vyhovující i jiná běžná míchací zařízení jako hnětač Banbury, kontinuální hnětače Farrel a jiné. Pelety blokového kopolymery se předmísily se složkou termoplastického elastomeru a vzniklá směs se podávala do vytlačovacího stroje pásovým dopravníkem s úbytkem hmotnosti podávaného materiálu. Vytlačování se provádělo tak, aby teplota taveniny byla nejméně 180 °C, ale nepřekračovala 220 °C. Jeden odvzdušňovací kanál vytlačovacího stroje se používal jako vakuový otvor pro eliminaci stop těkavých složek a prevenci porozity vytlačované kompozice. Konečná úprava kompozice se prováděla peletizací ve vodě na sférické pelety. Po peletizaci se kompozice lisovaly do plochých destiček pro stanovení fyzikálních vlastností a tvářely se níže popsaným způsobem pro zkoušky odlupování.

Kompozice podle vynálezu jsou kaučukovité materiály s hodnotami průtažnosti 50 % a nižšími, což odpovídá standardům pro kaučuk podle ASTM D1566. Výhodné kompozice mají tvrdost

Shore A 65 nebo nižší a tažný modul (100 %) 1,86 MPa nebo nižší.

Adhezivní kompozice podle vynálezu se vyznačuje neočekávaně zlepšenou adhezí k termoplastickým podkladům jako jsou terpolymery akrylonitril-butadien-styren (ABS), polykarbonát (PC), slitiny a směsi ABS/PC, polystyren (PS), polystyren s vysokou rázovou pevností (HIPS), polyfenylenoxid (PPO), polymethylmethakrylát (PMMA), polybutylentereftalát (PBT), polyethylentereftalát (PET), akrylonitril-styren-akrylát (ASA), polypropylen, polyethylen a další olefinické polymery včetně směsí a slitin těchto polymerů a jejich verzí plněných sklem a minerály. Proto je možno zpracovávat tyto kompozice pro výrobu tvarovaných výrobků běžnými způsoby jako je souběžné vstřikování, koextruze, souběžné vyfukování (vstřikování a vytlačování), laminování, kalandrování, lisování typu "overmolding" lisováním a vstřikováním, tváření se záliskem a vytlačování "over-extrusion". Adhezivní kompozice a z nich vylisované a tvářené výrobky jsou použitelné v řadě aplikací jako jsou neklouzavé svorky, měkké dotykové štítky a povlaky, spotřebitelská elektronika, součásti nástrojů a přístrojů.

Při hodnocení příkladů kompozic podle vynálezu se použilo těchto způsobů měření:

Pevnost v tahu při přetržení; průtažnost; rovnovážný modul v tahu; prodloužení při přetržení - ASTM D412 (ISO 37, typ 2)

Tvrдость Shore - ASTM D2240

Pevnost v roztržení - ASTM D624

Specifická hmotnost - ASTM D792

Adheze kompozic podle vynálezu se měřila zkouškou odlupování podle ASTM D 1876 s tou úpravou, že místo dvou měkkých podkladů se použilo tvrdého a měkkého podkladu. Rovněž neexistuje žádná zvláštní lepivá vrstva, protože vlivem kompozice podle vynálezu dojde k adhezí na mezifázi podkladu. Při měření podmínek tváření se záliskem se tvrdší termoplastické substráty vytvořily v dutině formy ve tvaru L, potom se vyjmuly a nechaly vychladnout při teplotě okolí. Tvářený plastový profil se potom vložil do jiné formy s dutinou

tvary T, tak aby zaplnil polovinu dutiny. Potom se na profil L nanese lisostříkem roztavená kompozice, čímž se vytvoří výrobek tvaru T. Pro měření podmínek lisování se popsáním způsobem vytvoří z termoplastu výlisek tvaru L, ale z formy se nevyjme. Pootočením dutiny formy do příští polohy nebo za pomoci destičky pro posun jádra se výlisek L ihned vsune do dutiny T a vstříkne se tavenina kompozice podle vynálezu. Hodnoty pevnosti v odlupování výlisků T se potom měří standardním tensiometrem po uchycení oček na horním dílu T oddělenými svorkami. Potom se svorky odtahovaly od sebe v úhlu 180°. Síla potřebná k odlupování se vynášela proti posunu křížové hlavy, jež také vyjadřuje délku odtrhu na styčné ploše delšího ramena obou profilů. Příslušná křivka vždy dosáhla vrcholu a potom klesala na plató. Hodnoty plata se zaznamenávaly jako adheze a vyjadřovaly se v librách na lineární palec (pli) nebo Newton na metr (N/m).

Vlastnosti kompozic podle vynálezu a jejich adhezi na podklady z ABS a PC ukazují tabulky 1 a 2.

Tabulka 1

Příklad č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>Složka, % hmotn.</u>										
SP8211-45W237								70	100	
SP9911-45W237	70	75	65	60	60	55	50			100
StyroflexBX6105	30	25	35	30	40	45	50	30		100
Septon 4055				10						
<u>Vlastnosti</u>										
Tvrdost (ShoreA)	52	51	55	58	60	61	63	55	45	45
Pevnost v tahu při přetržení, (psi)*	580	540	610	930	920	1100	1210	610	475	500
Prodloužení při přetržení, %	590	590	640	710	740	770	780	540	500	450
Rovnovážný modul v tahu 100 %, (psi)	210	190	210	210	230	230	240	210	200	
Průtažnost (%)	11	9	9	9	9	9	9		5	
<u>Adheze (pli)**</u>										
ABS, tváření se záliskem	17	12	23	18	20	23	25	18	<1	<1

PC, tváření se záliskem	28								<1	<1
ABS, lisování	26									
PC, lisování	37									

*1 psi = 6874,8 Pa

** pli = 175,2 N/m

Tabulka 2

Příklad č.	11	12	13	14	15	16
<u>Složka, % hmotn.</u>						
SP8211-45W237	65	65	65	65	65	
Styroflex BX 6105	35	25	17,5	25	17,5	35
Elastollan 1185		10	17,5			
Elastollan C85A				10	17,5	
Thermolast K-TC6AAZ						65
<u>Adheze (pli)*</u>						
ABS	19	16	7,5	20,5	17	8,5
PC	26,5	20	13	22,5	12	15

* 1 pli = 175,2 N/m

Adhesivní kompozice podle vynálezu se připravily smíšením 65 % hmotn. termoplastického elastomeru SP8211-55W237 s 35 % hmotn. flexibilního blokového kopolymeru Styroflex BX6105. Adheze k různým polymerním substrátům se testovala výše popsanou technikou tváření se záliskem. Výsledky zkoušek pevnosti v odlupování uvádí tabulka 3. Při popisu způsobu adheze poznámka "kohezivní" znamená, že k odlupování nebo poškození dochází na korpusu buď podkladu nebo termoplastického elastomeru podle vynálezu. Poznámka "adhezivní" znamená, že k odlupování nebo poškození došlo v mezifázi mezi podkladem a termoplastickým elastomerem podle vynálezu.

Tabulka 3

Podklad	Adheze, (pli)*	Způsob adheze
Polykarbonát (PC)	29	kohezivní
Akrylonitril/butadien/styren (ABS)	21	adhezivní
Směs PC/ABS	29	kohezivní
PC, 30 % skleněného plnidla	23	kohezivní
Polystyren Crystal (PS)	29	kohezivní
Polystyren s vysokou rázovou pevností (HIPS)	29	kohezivní
Polymethylmethakrylát (PMMA)	19	adhezivní
Akrylát-styren-akrylonitril (ASA)	15	adhezivní
ASA/PC	17	adhezivní
PC/polybutylentereftalát (PBT)	21	adhezivní
Polyethylentereftalát (PET)	17,5	adhezivní
Polypropylen (PP)	25	kohezivní
Polyfenylenoxid (PPO)	21	kohezivní

* 1 pli = 175,2 N/m

Zkratky a názvy výrobků použité v tabulce jsou definovány takto:

SP8211-45W237 - termoplastický elastomer Santopren® na bázi polypropylenu a vulkanizovaného kaučuku EPDM (Advanced Elastomer Systems, LP.)

SP8211-55W237 - termoplastický elastomer Santopren® na bázi polypropylenu a vulkanizovaného kaučuku EPDM (Advanced Elastomer Systems, LP.)

SP9911-45W237 - termoplastický elastomer Santopren® na bázi polypropylenu a vulkanizovaného kaučuku EPDM (Advanced Elastomer Systems, LP.)

Styroflex® BX6105 - Flexibilní styren-butadienový blokový
kopolymer (BASF Aktiengesellschaft)

Septon® 4055 - Termoplastický elastomer SEPS blokový kopolymer
(Kuraray Co., Ltd.)

Elastollan® 1185 - Termoplastický polyurethan na bázi
polyéteru (BASF Corp.)

Elastollan® C85A - Termoplastický polyurethan na bázi
polyesteru (BASF Corp.)

Termolast K™ - Směsný TPE na bázi SEBS (Gummiwerk Kraiburg)

ABS - Akrylonitril-butadien-styrenová terpolymerní pryskyřice
(Cyclac® 5600-GE)

PC - Polykarbonátová pryskyřice (GE)

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Adhezivní kompozice, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že obsahuje:

- a) 25 až 90 % hmotn. termoplastického elastomeru a
- b) b) 10 až 75 % hmotn. blokového kopolymeru obsahujícího tvrdé bloky vinylaromatických monomerů (S) s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky dienu a vinylaromatických monomerů (B/S) s teplotou skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícího alespoň blokovou strukturu S-B/S-S, v níž je obsah dienu pod 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost blokového kopolymeru, a měkké bloky B/S dosahují nejméně 50 % hmotn. veškerého blokového kopolymeru,
vztaženo na celkovou hmotnost (a) + (b).

2. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že dále obsahuje od 10 do 50 % hmotn.
termoplastického polyurethanu (c), vztaženo na celkovou
hmotnost (a) + (b) + (c).

3. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedený termoplastický elastomer (a) obsahuje směs
termoplastického olefinického homopolymeru nebo kopolymeru a
olefinického kaučuku s případnými aditivami.

4. Kompozice podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedená směs obsahuje termoplastický olefinický
polymer vybraný ze skupiny, kterou tvoří polyethylen a
polypropylen, a olefinický kaučuk vybraný ze skupiny, kterou
tvoří kaučuk na bázi ethylen-propylenového kopolymeru a kaučuk
na bázi terpolymeru ethylen-propylen-nekonjugovaný dién.

5. Kompozice podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedený olefinický kaučuk je alespoň zčásti
vulkanizován.

6. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený termoplastický elastomer (a) obsahuje styrenový blokový kopolymer styren/konjugovaný dien/styren.

7. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený blokový kopolymer (b) obsahuje tvrdé bloky styrenu a měkké bloky 1,3-butadienu a styrenu.

8. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má průtažnost 50 % nebo méně při stanovení podle ASTM D412.

9. Adhezivní kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje:

(a) od 50 do 75 % hmotn. termoplastického elastomeru, v němž je obsažena směs polypropylenu a kaučuku na bázi dynamicky vulkanizovaného terpolymeru ethylen-propylen-nekonjugovaný, dien a

(b) od 25 do 50 % hmotn. blokového kopolymeru obsahujícího tvrdé bloky styrenu s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky 1,3-butadienu a styrenu s teplotu skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícího nejméně blokovou strukturu styren-1,3-butadien/styren-styren, přičemž obsah 1,3-butadienu je menší než 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost blokového kopolymeru, a měkké bloky dosahují nejméně 50 % hmotn. veškerého blokového kopolymeru, vztaženo na celkovou hmotnost (a) + (b).

10. Tvarovaný výrobek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nejméně jednu vrstvu termoplastického podkladu, jež je alespoň zčásti v adhezním kontaktu s kompozicí podle nároku 1.

11. Způsob přípravy adhezivní kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje stupeň

míšení termoplastického elastomeru s blokovým kopolymerem obsahujícím tvrdé bloky vinylaromatických monomerů (S) s teplotou skelného přechodu T_g nad 25 °C a měkké bloky dienu a vinylaromatických monomerů (B/S) s teplotou skelného přechodu T_g pod 25 °C a obsahujícím alespoň blokovou strukturu S-B/S-S, v níž je obsah dienu pod 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost blokového kopolymeru, a měkké bloky B/S dosahují nejméně 50 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost blokového kopolymeru.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený termoplastický elastomer obsahuje směs termoplastického olefinického homopolymeru nebo kopolymeru a olefinického kaučuku s případnými aditivy.

13. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že termoplastický elastomer obsahuje termoplastický olefinický polymer vybraný ze skupiny, kterou tvoří polyethylen a polypropylen, a olefinický kaučuk, vybraný ze skupiny, kterou tvoří kaučuk na bázi ethylen-propylenového kopolymeru a kaučuk na bázi terpolymeru ethylen-propylen-nekonjugovaný dien.

14. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že termoplastický elastomer obsahuje termoplastickou olefinickou matrici, v níž jsou dispergovány nespojitě částice olefinického kaučuku, jenž byl alespoň zčásti vulkanizován dynamickou vulkanizací.

15. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že termoplastický elastomer obsahuje styrenový blokový kopolymer styren/konjugovaný dien/styren.

16. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený blokový kopolymer obsahuje tvrdé bloky styrenu a měkké bloky 1,3-butadienu a styrenu.