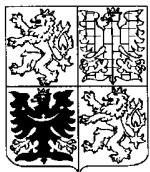


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.02.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.02.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/039586**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/03447**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/38245**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3073

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/04

C 08 K 11/00

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI, US

(72) Původce:

Bieser John O., Houston, TX, US;
Turley Robert R., Lake Jackson, TX, US;
Bethea James R., Baton Rouge, LA, US;
Feig Edwin R., Baton Rouge, LA, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Plněné polyethylenové kompozice a jejich
použití**

(57) Anotace:

Polyethylenové kompozice obsahují 5 až 70 hmotnostních procent homogenního ethylen/ α -olefinového interpolymery, 30 až 95 hmotnostních procent alespoň jednoho plniva a 0,1 až 10 hmotnostních procent alespoň jednoho funkcionalizovaného polyethylenu např. polyethylenu modifikovaného naroubováním nenasycené karboxylové kyseliny nebo anhydridu nenasycené karboxylové kyseliny. Tyto polyethylenové kompozice s vysokou pevností v tahu, vrubovou houževnatostí a vysokou kapacitou zadržovat plnivo jsou zejména vhodné pro výrobu podlahových dlaždic a pro aplikování ve formě povlaku.

CZ 1999 - 3073 A3

Plněné polyethylenové kompozice a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká polyethylenových kompozic. Konkrétně se vynález týká polyethylenových kompozic s vysokým podílem minerálního plniva.

Dosavadní stav techniky

Až dosud byly používány jako základní polymerní materiály pro kompozice obsahující minerální plniva polyvinylchloridové polymery (PVC), a sice vzhledem k jejich schopnosti přijmout vysoký podíl těchto plnivových materiálů. Například je možno uvést, že kompozice obsahující PVC a minerální plnivo, jako je například oxid křemičitý SiO_2 , síran barnatý BaSO_4 a uhličitán vápenatý CaCO_3 byly použity jako materiály pro výrobu dlaždic na podlahy a pro výrobu fólií z toho důvodu, že tyto materiály na bázi PVC mají vysokou rázovou houževnatost, odolnost k abrazi a flexibilitu, což je rovněž spojeno s úsporou pořizovacích nákladů, neboť obsahují vysoký podíl plnivového materiálu.

V současné době je ovšem používání PVC podrobováno detailnímu prozkoumávání z několika důvodů. Například přítomnost chloridových atomů v základním řetězci struktury PVC znamená, že tento materiál je velice obtížně opětně roztavitelný, re-extrudovatelný a recyklovatelný, a kromě toho přítomnost těchto chloridových atomů vede ke špatné tepelné stabilitě. Kromě toho při hoření nastává u tohoto PVC materiálu tendence uvolňování jedovatých látek, jako je například kyselina chlorovodíková. Dále je třeba uvést, že

PVC obvykle obsahuje plastifikátor ke zlepšení flexibility, přičemž přítomnost tohoto plastifikátoru může vést k vyluhování z PVC materiálu položeného na zemi a tím může docházet ke znečištění půdy a/nebo vody. Dále je PVC materiál nevýhodný v tom, že je tepelně senzitivní, takže při procesu tvarování je třeba použít přísnější kontrolu teplotního režimu než je tomu u polymerů neobsahujících halogen.

Vzhledem k výše uvedeným nedostatkům byla v průmyslové praxi zjištěno jako výhodné používání materiálu neobsahujícího halogen jako náhrada za PVC, přičemž byl hledán takový materiál, který by byl snadněji recyklovatelný, ovšem u něhož by tato recyklovatelnost nebyla na úkor fyzikálních vlastností.

V patentu Spojených států amerických č. 4 847 317 (autor Dokurno a kol.) je uváděna plněná termoplastická kompozice obsahující:

- (a) 30 až 90 dílů ethylenového polymeru,
- (b) 10 až 70 dílů roubovaného modifikovaného ethylenového polymeru, a
- (c) 20 až 70 hmotnostních procent plniva, vztaženo na množství složek (a) a (b).

Pro každého odborníka pracujícího v daném oboru je jistě ihned zřejmá výhoda takovéto kompozice, ve které je tolerován vysoký podíl plnivového materiálu, vyšší než 70 hmotnostních procent. Kromě toho každý odborník pracující v daném oboru dále ocení výhodu kompozic, které mají požadované funkční vlastnosti, ale přitom je v nich přítomno méně než 10 hmotnostních procent funkcionalizovaného polyethylenu, podle ještě výhodnějšího provedení méně než 3 procent hmotnostní funkcionalizovaného polyethylenu.

V patentu Spojených států amerických č. 4 379 190 (autor Schenck I) se popisují plněné termoplastické kompozice obsahující :

(a) 5 až 60 hmotnostních procent směsi přinejmenším dvou kopolymerů ethylenu, které mají specifikovaný obsah polárního komonomeru,

(b) 40 až 90 hmotnostních procent plniva, a

(c) 0 až 15 hmotnostních procent plastifikátoru.

V případě, že je toto plnivo přítomno v množství převyšujícím 75 hmotnostních procent, potom uvádí autor tohoto patentu, že plastifikátor je přítomen v množství přinejmenším 1 procento hmotnostní, přičemž ve výhodném provedení se obsah plastifikátoru pohybuje v rozmezí od 3 do 10 procent hmotnostních a podle nejvýhodnějšího provedení je obsah tohoto plastifikátoru v rozmezí od 4 do 8 procent hmotnostních.

V patentu Spojených států amerických č. 4 403 007 (autor Coughlin) se popisuje plněná termoplastická kompozice obsahující : 5 až 55 procent hmotnostních kopolymeru ethylenu s funkcionalizovaným komonomerem, 1 až 15 procent hmotnostních plastifikátoru a 40 až 90 hmotnostních procent plniva.

V patentu Spojených států amerických č. 4 438 228 (autor Schenck II) se popisují plněné termoplastické kompozice, které jsou vhodné například jako fólie pro koberečky do automobilů pro tlumení zvuku a hlučnosti, přičemž tyto kompozice obsahují :

(a) 5 až 55 procent hmotnostních ethylen/ α -olefinového kopolymeru,

(b) 2 až 12 procent hmotnostních plastifikátoru, a

(c) 40 až 90 hmotnostních procent plniva.

Ve zveřejněné mezinárodní patentové přihlášce č. PCT WO 96/04419 se uvádí použití v podstatě lineárních ethylenových polymerů pro výrobu povlakových materiálů (fólie) pro podlahy. I když se podle této mezinárodní patentové přihlášky PCT připouští potenciální použití v podstatě lineárních ethylenových polymerů pro výrobu povlakových materiálů obsahujících až 85 procent hmotnostních plniva, v praktických příkladech provedení se nepoužívá podíl větší než 65 hmotnostních procent tohoto plniva.

V kontrastu s řešeními uvedenými ve shora citovaných patentech, autoři Schenck I, Schenck II a Coughline, je pro odborníky pracující v daném oboru zřejmé, že by bylo výhodné vyvinout termoplastické kompozice obsahující méně než 3 procenta hmotnostní, zejména méně než 1 procento hmotnostní plastifikátoru.

Ovšem ve výše uvedených dokumentech se neuvádí žádné informace ani možnosti vyvinutí kompozic na bázi polyethylenu v podstatě prostých halogenů, které by obsahovaly vysoký podíl plniva a které by neobsahovaly plastifikátor, přičemž by bylo u nich dosaženo vysoké flexibility.



Podstata vynálezu

Jedním z aspektů předmětného vynálezu je polyethylenová kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje :

(A) 5 hmotnostních procent až 50 hmotnostních procent přinejmenším jednoho homogenního ethylen/ α -olefinového interpolymery, který má následující charakteristiky:

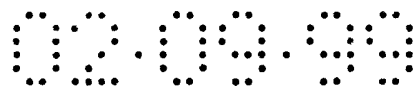
- (i) hustotu v rozmezí od 0,85 g/cm³ až 0,92 g/cm³,
- (ii) distribuci molekulové hmotnosti (M_w/M_n) menší než 3,5,
- (iii) index toku taveniny (I_2) pohybující se v rozmezí od 0,1 gramu/10 minut až 175 gramů/10 minut,
- (iv) hodnotu CDBI větší než 50 procent,

(B) 30 hmotnostních procent až 95 hmotnostních procent přinejmenším jednoho plniva, a

(C) 0,1 hmotnostního procenta až méně než 10 hmotnostních procent přinejmenším jednoho funkcionalizovaného polyethylenu.

Všechny procenta zde uváděná jsou hmotnostní procenta vztažená na hmotnost celkové směsi.

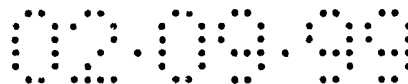
Ve výhodném provedení podle vynálezu je tímto homogenním ethylen/ α -olefinovým interpolymery použitým v polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu v podstatě lineární ethylenový polymer, podle ještě výhodnějšího provedení v podstatě lineární interpolymery ethylenu a α -olefinu obsahujícího 3 až 20 atomů uhlíku.



Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu mohou být výhodně použity pro výrobu dlaždic na podlahy a pro použití ve formě potahových materiálů (fólií), neboť tyto materiály mají dobrou odolnost vůči abrazi, odolnost proti vniknutí, flexibilitu, vrubovou houževnatost a schopnost zadržovat plnivo. Kromě toho jsou tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu v podstatě prosté halogenů a nevyžadují přítomnost plastifikátorů k dosažení požadovaných výše uvedených výhodných vlastností.

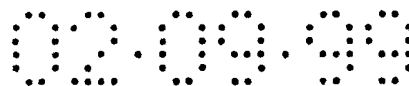
Uvedeným homogenním ethylen/ α -olefinovým interpolymérem, který se používá pro přípravu polyethylenových kompozic podle předmětného vynálezu je homogenně větvený interpolymér. To znamená, že α -olefinový komonomer tohoto interpolyméru je statisticky distribuován v každé dané interpolymerní molekule, takže v podstatě všechny interpolymerní molekuly mají stejný poměr ethylen/komonomer. Tento homogenní ethylen/ α -olefinový interpolymér použitý pro přípravu polyethylenových kompozic podle předmětného vynálezu je v podstatě prostý rozvětvené polymerní frakce s jiným než krátkým řetězcem, která je stanovitelná jako "vysokohustotní" frakce pomocí metody eluční frakcionace prováděné při postupně se zvyšující teplotě (TREF-metoda, "temperature rising elution fractionation").

Homogenitu těchto ethylen/ α -olefinových interpolymérů je možno charakterizovat obvykle používaným parametrem SCBDI ("Short Chain Branch Distribution Index" neboli index distribuce větví s krátkými řetězci) nebo parametrem CDBI ("Composition Distribution Branch Index" neboli index



distribuce větví ve směsi), přičemž tyto hodnoty jsou definovány jako hmotnostní procento polymerních molekul, které mají obsah komonomeru do 50 procent celkového průměrného molárního obsahu komonomeru. Hodnotu CDBI polymeru je možno snadno vypočítat z hodnot získaných běžnými metodami známými z dosavadního stavu techniky, jako je například eluční frakcionace prováděná při postupně se zvyšující teplotě, neboli s teplotním gradientem (používaná zkratka pro tuto metodu je "TREF"), která je popisována například v publikaci : *Wild a kol., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, str. 441 (1982)*, nebo v patentu Spojených států amerických č. 4 798 081 (autor Hazlitt a kol.), v patentu Spojených států amerických č. 5 008 204 (autor Stehling), dále v patentu Spojených států amerických č. 5 246 783 (autor Spenadel a kol.), v patentu Spojených států amerických č. 5 322 728 (autor Davey a kol.), v patentu Spojených států amerických č. 4 798 081 (autor Hazlitt a kol.) nebo v patentu Spojených států amerických č. 5 089 321 (autor Chum a kol.). Hodnoty SCBDI nebo CDBI jsou v případě homogenních ethylen/ α -olefinových interpolymérů použitých pro přípravu polyethylenových kompozic podle uvedeného vynálezu větší než 50 procent, ve výhodném provedení podle vynálezu větší než 90 procent.

Hustota tohoto homogenního ethylen/ α -olefinového interpolyméru, který je použit pro přípravu kompozice podle předmětného vynálezu (měřeno metodou podle normy ASTM D-792) obvykle přinejmenším $0,85 \text{ g/cm}^3$, ve výhodném provedení přinejmenším $0,86 \text{ g/cm}^3$. Podobně by bylo možno uvést, že hustota těchto homogenních ethylen/ α -olefinových interpolymérů je obvykle menší než $0,95 \text{ g/cm}^3$, ve výhodném provedení podle vynálezu je menší než $0,92 \text{ g/cm}^3$, podle ještě výhodnějšího provedení je tato hustota menší než $0,91 \text{ g/cm}^3$.

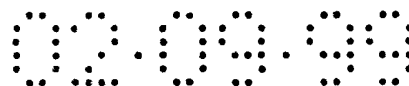


a podle nejvýhodnějšího provedení je hodnota této hustoty menší než $0,905 \text{ g/cm}^3$.

Molekulová hmotnost homogenních ethylen/ α -olefinových interpolymérů, které jsou používány v polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu, je obvyklým způsobem indikována indexem toku taveniny, který se stanoví metodou podle normy ASTM D-1238, podmínka 190 °C/2,16 kilogramu (dříve známá pod označením "podmínka (E)"), a rovněž označovaným jako I_2 . Hodnota tohoto indexu toku taveniny je nepřímo úměrná molekulové hmotnosti tohoto polymeru, i když tento vztah není lineární. Hodnota indexu toku taveniny tohoto homogenně větveného ethylen/ α -olefinového interpolyméru je obecně přinejmenším 0,1 gramu/10 minut (g/10 minut), ve výhodném provedení přinejmenším 1 g/10 minut. Hodnota tohoto indexu toku taveniny homogenně větveného ethylen/ α -olefinového interpolyméru je obvykle menší než 175 g/10 minut, ve výhodném provedení menší než 100 g/10 minut.

Tyto homogenní ethylen/ α -olefinové interpolymery je možno analyzovat na distribuci molekulové hmotnosti metodou gelové permeační chromatografie (GPC-metoda) za použití vysokoteplotní Watersovy chromatografické jednotky pracující při teplotě 150 °C, vybavené kolonami se směsnou náplní, které se provozují při teplotě systému 140 °C. Rozpouštědlem je v tomto případě 1,2,4-trichlorbenzen, přičemž pro nastříkávání do kolony byly pomocí tohoto rozpouštědla použity roztoky o koncentraci 0,3 procenta hmotnostního. Průtokové množství je 1,0 mililitrů/minutu a nastříkaný podíl je 100 mikrolitrů.

Stanovení molekulové hmotnosti se odvodí od



polystyrenových standardů s úzkým (pravidelným) rozdělením molekulové hmotnosti (tyto standardy jsou k dispozici od firmy Polymer Laboratories) v kombinaci s jejich elučními objemy. Ekvivalentní molekulové hmotnosti polyethylenů se stanoví za použití vhodných Mark-Houwinkových koeficientů pro polyethylen a polystyren (v tomto směru je možno poukázat článek Williamse a Warda v publikaci *Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, str. 621, 1968*), na základě rovnice :

$$M_{\text{polyethylen}} = a \cdot (M_{\text{polystyren}})^b$$

ve které :

a je 0,4316, a

b je 1,0.

Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti M_w a číselný průměr molekulové hmotnosti se vypočítá obvyklým způsobem podle rovnice :

$$M_j = (\sum (w_i \times (M_{ij}))_j$$

ve které :

w_i je hmotnostní frakce molekul s molekulovou hmotností M_i eluující se z GPC kolony ve frakci i , a

$j = 1$ při výpočtu M_w a $j = -1$ při výpočtu M_n .

Rozdělení molekulové hmotnosti (M_w/M_n) těchto homogenních ethylen/ α -olefinových interpolymérů je menší než 3,5, ve výhodném provedení podle vynálezu je tato hodnota menší než 2,8 a podle ještě výhodnějšího provedení je tato hodnota menší než 2,2. Rozdělení molekulové hmotnosti (M_w/M_n) těchto homogenních ethylen/ α -olefinových



interpolymerů je obvykle přinejmenším 1,8, ve výhodném provedení je tato hodnota přinejmenším 1,9. Podle nejvýhodnějšího provedení je hodnota tohoto rozdělení molekulové hmotnosti (M_w/M_n) těchto homogenních ethylen/ α -olefinových interpolymerů asi 2.

Těmito homogenními ethylen/ α -olefinovými interpolymery mohou být homogenně rozvětvené lineární polymery nebo v podstatě lineární polymery, přičemž výhodné jsou v podstatě lineární polymery. Homogenně rozvětvené lineární ethylen/ α -olefinové interpolymery jsou popisovány v patentu Spojených států amerických č. 3 645 992 (autor Elston), přičemž tyto látky jsou běžně obchodně k dispozici od firmy Exxon Chemical Company pod chráněnou značkou Exact, a od firmy Mitsui Petrochemical Company pod chráněnou značkou Tafmer. V podstatě lineární ethylen/ α -olefinové interpolymery jsou uváděny a chráněny v patentech Spojených států amerických č. 5 272 236 (autor Lai a kol.) a č. 5 278 272 (autor Lai a kol.), přičemž jsou tyto produkty běžně obchodně k dispozici od firmy The Dow Chemical Company pod označením Affinity.

Termín "v podstatě lineární" ethylen/ α -olefinové interpolymery neoznačuje "lineární" polymer v tradičním významu tohoto termínu, který je používán ke specifikování lineárního nízkohustotního polyethylenu (polymerizovaný lineární nízkohustotní polyethylen LLDPE podle Zieglera). Ani není tento termín "v podstatě lineární" interpolymery použit k popisu vysoce větvených polymerů, jako je nízkohustotní polyethylen (LDPE).

Tento v podstatě lineární ethylen/ α -olefinový interpolymer (substantially linear ethylene/ α -olefin "SLEP")



je charakterizován tím, že jeho polymerní základní řetězec je substituován průměrně 0,01 větvemi s dlouhým řetězcem na 1000 uhlíkových atomů až 3 větvemi s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku, podle výhodného provedení 0,01 větvemi s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku až 1 dlouhou větví s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku, a zejména výhodně 0,05 větvemi s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku až 1 dlouhou většou na 1000 atomů uhlíku. Tímto termínem "větev s dlouhým řetězcem" je v tomto popisu definována délka řetězce obsahujícího přinejmenším 6 atomů uhlíku, přičemž nad touto hranicí nemůže být délka rozpoznána metodou ^{13}C nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR-spektroskopie). Větev s dlouhým řetězcem může být dokonce tak velká jako je tomu u základního řetězce polymeru, ke kterému je tato větev připojena.

Přítomnost větví s dlouhým řetězcem může být určena za použití ^{13}C nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR), přičemž kvantifikaci je možno provést za použití metody popsané v publikaci : *Randall Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C.29, (2&3), str. 285-297.

V praktických podmínkách ovšem současná ^{13}C nukleární magnetická rezonanční spektroskopie nedokáže určit délku větví s dlouhým řetězcem, které mají více než šest atomů uhlíku. Ovšem existují jiné známé metody, které jsou vhodné ke stanovení přítomnosti větví s dlouhým řetězcem v ethylenových polymerech, včetně ethylen/1-oktenových interpolymerů. Dvě z těchto metod jsou gelová permeační chromatografie spřažená s úzkopásmovým laserovým rozptylovým detektorem (GPC-LALLS) a gelová permeační chromatografie spřažená s diferenčním viskometrem/detektorem (GPC-DV). Použití těchto metod pro stanovení většiny s dlouhým řetězcem



a s tím souvisící teoretické zpracování je dobře dokumentováno v literatuře podle dosavadního stavu techniky, viz. například Zimm, G.H. a Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949) a Rudin A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1991), str. 103-112.

Na konferenci "Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society" (FACSS) v St. Louis, Missouri, 4.října 1994, byla A. Willemem deGrootem a P. Steve Chumem, oba pracovníci The Dow Chemical Company, prezentována data demonstrující skutečnost, že GPC-DV metoda je vhodnou metodou pro kvantifikaci přítomnosti větví s dlouhým řetězcem u polymerů SLEP. Konkrétně je možno uvést, že deGroot a Chum zjistili, že úroveň větví s dlouhým řetězcem v homogenních SLEP vzorcích, zjištěná podle Zimm-Stockmayerovy rovnice, dobře souhlasí s úrovní větví s dlouhým řetězcem zjištěná ^{13}C NMR metodou.

Dále deGroot a Chum zjistili, že přítomnost oktenů nezpůsobuje změnu hydrodynamického objemu polyethylenových vzorků v roztoku, a takto je tedy možno vypočítat zvýšení molekulové hmotnosti způsobené oktenovými větvemi s krátkým řetězcem na základě znalosti molového procenta oktenů v tomto vzorku. Na základě rozřešení tohoto vztahu, že příspěvek ke zvýšení molekulové hmotnosti je možno přisoudit 1-oktenovým větvím s krátkým řetězcem, deGroot a Chum prokázali, že je možno metodu GPC-DV použít ke kvantifikování úrovně větví s dlouhým řetězcem ve v podstatě lineárních ethylen/oktenových kopolymerech.

Rovněž bylo deGrootem a Chumem potvrzeno, že diagram závislosti $\text{Log}(I_2)$, index toku taveniny) jako funkce



Log (GPC - hmotnostní průměr molekulové hmotnosti) stanovený metodou GPC-DV ilustruje to, že aspekty týkající se větví s dlouhým řetězcem (ovšem nikoliv rozsahu větví s dlouhým řetězcem) souvisí s vysokotlakým, vysoce rozvětveným nízkohustotním polyethylenem (LDPE) a tyto aspekty jsou zcela odlišné než u ethylenových polymerů vyrobených za použití katalyzátorů Zieglerova typu, jako jsou například komplexy titanu a běžné katalyzátory pro přípravu homogenních polymerů, jako jsou například komplexy na bázi hafnia a vanadu.

V případě ethylen/ α -olefinových interpolymérů jsou větve s dlouhými řetězci delší než u větví s krátkým řetězcem, což je výsledkem inkorporování α -olefinu nebo α -olefinů do polymerního základního řetězce (neboli kostry). Empirický účinek, který se týká přítomnosti větví s dlouhým řetězcem ve v podstatě lineárních ethylen/ α -olefinových interpolymerech, použitých podle předmětného vynálezu, se projeví ve zlepšených reologických vlastnostech, které jsou kvantifikovány a vyjádřeny pomocí výsledků plynové extruzní reometrie (GER) a/nebo vzrůstem indexu toku taveniny, I_{10}/I_2 .

Na rozdíl od termínu "v podstatě lineární" se termínem "lineární" míní to, že daný polymer postrádá zjistitelné nebo dokazatelné větve s dlouhým řetězcem, to znamená, že tento polymer je substituován průměrně méně než 0,01 větvemi s dlouhým řetězcem/1000 atomů uhlíku.

Polymery SLEP jsou dále charakterizovány tím, že mají následující charakteristiky :

- (a) poměr indexů toku taveniny $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,
- (b) rozdělení molekulové hmotnosti, M_w/M_n , které je



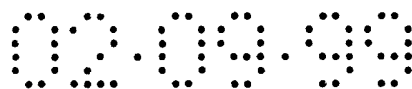
stanovené metodou gelové permeační chromatografie je definováno vztahem :

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63,$$

(c) kritická stříhová rychlost na počátku povrchového lomu taveniny v případě polymerů SLEP, stanovená metodou plynové extruzní reologie, je přinejmenším o 50 procent větší než je kritická stříhová rychlost na počátku povrchového lomu taveniny v případě lineárních ethylenových polymerů, přičemž tento polymer SLEP a lineární ethylenový polymer obsahují stejný komonomer nebo komonomery, a lineární ethylenový polymer má hodnotu I_2 , M_w/M_n a hustotu v rozsahu deseti procent hodnoty SLEP, a dále odpovídající kritické stříhové rychlosti polymeru SLEP a lineárního ethylenového polymery jsou měřeny při stejné teplotě tavení za použití plynového extruzního reometru, a dále

(d) jediný pík tavení stanovený metodou diferenciální skanovací kalorimetrie (DSC) v rozmezí od -30 do 150 °C.

Stanovení kritické stříhové rychlosti a kritického stříhového namáhání ve vztahu k lomu taveniny a rovněž tak další reologické vlastnosti, jako je například reologický index zpracovávání (PI), se provádí za pomoci plynového extruzního reometru (GER). Metoda a zařízení plynové extruzní reometrie jsou popsány v publikaci : *M. Shida, R.N. Shroff a L.V. Cancio : Polymer Engineering Science, Vol. 17, No. 11, str. 770 (1977)*, a v publikaci : *"Rheometers for Molten Plastics", John Dealy, publikace Van Nostrand Reinhold Co. (1982) na str. 97-99*. Postup měření metodou GER se provádí při teplotě 190 °C a při tlaku dusíku v rozmezí od 1,7 MPa do 38 MPa (to znamená od 250 psig do 5500 psig), za použití trysky o průměru 0,0754 milimetru,



s poměrem L/D 20 : 1 a se vstupním úhlem 180°. Pro v podstatě lineární ethylenové polymery uváděné v předmětném vynálezu, PI znamená zdánlivou viskozitu (v kpoise) materiálu měřenou metodou GER při zdánlivém stříhovém namáhání $2,15 \times 10^6$ dynů/cm². Mezi v podstatě lineární ethylenové interpolymery, které se používají v předmětném vynálezu patří ethylenové interpolymery, které mají PI hodnotu v rozmezí od 1 Pa.s do 5000 Pa.s (0,01 kpoise do 50 kpoise), ve výhodném provedení hodnotu 1500 Pa.s (15 kpoise) nebo menší. Dále mají tyto v podstatě lineární ethylenové polymery, použité v předmětném vynálezu, hodnotu PI menší nebo rovnou 70 procentům hodnoty PI lineárního ethylenového polymeru (to znamená buďto polymeru získaného polymerací podle Zieglera nebo lineárních stejnoměrně rozvětvených polymerů, popisovaných například v patentu Spojených států amerických č. 3 645 992, autor Elston),, které mají hodnoty I_2 , M_w/M_n a hustotu všechny v rozsahu deseti procent hodnot pro v podstatě lineární polymer.

Reologické chování polymeru SLEP je možno rovněž charakterizovat reologickým indexem Dow neboli "Dow Rheology Index" (DRI), který vyjadřuje "normalizovaný relaxační interval jako výsledek přítomnosti větví s dlouhým řetězcem" u polymeru (viz. například publikace : *S. Lai a G.W. Knight Antec '93 Proceedings, INSITETM Technology Polyolefins (SLEP) - New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., květen 1993*). Hodnoty DRI se pohybují od hodnoty 0 pro polymery, které nemají měřitelnou přítomnost větších s dlouhým řetězcem (například produkty TafmerTM, které jsou k dispozici od firmy Mitsui Petrochemical Industries a produkty ExactTM, které jsou k dispozici od firmy Exxon Chemical Company), až do hodnoty asi 15, přičemž tyto hodnoty nejsou závisle na

indexu toku taveniny. Obecně je možno uvést, že v případě nízkotlakých až střednětlakých ethylenových polymerů (zejména se to týká produktů s nižšími hustotami) hodnoty DRI poskytují lepší vzájemné souvislosti s elasticitou taveniny a vysokou stříhovou tekutostí v porovnání se vztahem se stejnými charakteristikami o který se pokouší index toku taveniny. V případě v podstatě lineárního polymerů, používaných podle předmětného vynálezu, je hodnota DRI ve výhodném provedení podle vynálezu přinejmenším 0,1 a zejména je přinejmenším 0,5, přičemž nejvýhodněji je tato hodnota přinejmenším 0,8. Tuto hodnotu DRI je možno vypočítat podle vztahu :

$$DRI = (3652879 * \tau_0^{1,00649/\eta_0} - 1)/10$$

ve kterém :

τ_0 charakteristická relaxační doba daného materiálu, a
 η_0 je nulová stříhová viskozita tohoto materiálu.

Obě hodnoty τ_0 a η_0 představují nejlépe se hodící hodnoty do Crossovy rovnice, která je následující :

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + \gamma * \tau_0)^{1-n}$$

ve které :

n je index silového zákona materiálu, a

η a γ jsou hodnoty naměřené viskozity a stříhové rychlosti.

Stanovení hodnot viskozity a stříhové rychlosti vztažené na základní hodnoty je možno provést za použití spektrometru Rheometric Mechanical Spectrometer RMS-800, s dynamickým modelem od 0,1 do 100 radiánů/sekundu při teplotě 160 °C, a za použití plynového extruzního reometru (GER, Gas Extrusion Rheometer), při vytlačovacím tlaku v rozmezí od 6,89 MPa do

34,5 MPa (neboli od 1000 psi do 5000 psi), které odpovídají střihovému namáhání v rozmezí od 0,086 do 0,43 MPa, přičemž se použije trysky o průměru 0,0754 milimetru s hodnotou l/D 20 : 1, při teplotě 190 °C. Konkrétní měření je možno provést při teplotě v rozmezí od 140 do 190 °C, což závisí na požadavku přizpůsobení se změnám hodnot indexu toku taveniny.

K identifikaci závislosti zdánlivého střihového namáhání a zdánlivé střižové rychlosti a ke kvantifikaci kritické střižové rychlosti a kritického střižového namáhání se používá jevu lomu taveniny ethylenových polymerů. Podle Ramamurthyho, viz publikace *Journal of Rheology*, 30(2), 337-357, 1986, nad určitou kritickou hodnotou průtokové rychlosti je možno pozorované nepravidelnosti extrudátu zhruba klasifikovat na dva hlavní typy : povrchový lom taveniny a hrubý lom taveniny.

Povrchový lom taveniny se objevuje při zdánlivě stabilních průtokových podmínkách a detailně se projevuje od ztráty zrcadlového lesku filmu až k intenzivnější formě podobající se žraločí kůži ("sharkskin"). V popisu předmětného vynálezu je počátek povrchového lomu taveniny (OSMF), jak je možno určit výše popisovanou metodou GER, charakterizován počáteční ztrátou lesku taveniny, při které je možno tuto povrchovou hrubost extrudátu stanovit pouze při čtyřicetinásobném zvětšení. Kritická střižová rychlost na začátku povrchového lomu taveniny je v případě v podstatě lineárních polymerů přinejmenším o 50 procent větší než je kritická střižová rychlost na začátku povrchového lomu taveniny lineárního ethylenového polymeru, který má v podstatě stejnou hodnotu I_2 a M_w/M_n .

Hrubý lom taveniny se objevuje při nestabilních extruzních průtokových podmínkách, přičemž tento jev se v detailech projevuje od pravidelných deformací (střídající se hrubý a hladký povrch, spirálové deformace) až po nahodilé deformace. Z hlediska komerční přijatelnosti a při snaze v maximální míře využít funkční vlastnosti fólií, povlaků a tvarovaných hmot, by měly být povrchové defekty minimalizováno nebo dokonce úplně odstraněny. Hodnota kritického stříhového namáhání na počátku hrubého lomu taveniny v případě v podstatě lineárních polymerů, zejména u polymerů, které mají hustotu $> 0,910 \text{ g/cm}^3$, použitých podle předmětného vynálezu je větší než $4 \times 10^6 \text{ dynů/cm}^2$ ($0,4 \text{ MPa}$).

V podstatě lineární polymery jsou známy tím, že mají vynikající zpracovatelnost, i přesto, že mají relativně úzké (neboli pravidelné) rozložení molekulové hmotnosti (to znamená, že hodnota M_w/M_n je obvykle menší než 2,5). Kromě toho je třeba uvést, že na rozdíl od homogenně a heterogenně rozvětvených lineárních ethylenových polymerů se hodnota poměru indexů toku taveniny (I_{10}/I_2) u v podstatě lineárních polymerů může měnit nezávisle na rozdělení molekulové hmotnosti M_w/M_n . Vzhledem k výše uvedenému je polymerem (A) polymerní kompozice podle předmětného vynálezu výhodně v podstatě lineární ethylenový polymer.

Homogenními ethylen/ α -ethylenovými interpolymery, které jsou vhodné pro přípravu polyethylenových kompozic podle předmětného vynálezu, jsou obvykle interpolymery ethylenu a přinejmenším jednoho α -olefinu obsahujícího 3 až 20 atomů uhlíku a/nebo diolefinu obsahujícího 4 až 18 atomů uhlíku, přičemž ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je tímto interpolymem interpolymer ethylenu a

přinejmenším jednoho α -olefinu obsahujícího 3 až 20 atomů uhlíku a podle ještě výhodnějšího provedení je tímto interpolymérem interpolymér ethylenu a α -olefinu obsahujícího 4 až 8 atomů uhlíku, přičemž podle nejvýhodnějšího provedení je tímto interpolymérem kopolymer ethylenu a 1-oktenu. Termínem interpolymér, který byl použit ve shora uvedeném textu, se míní kopolymer nebo terpolymer nebo podobná jiná látka. To znamená, že s ethylenem je kopolymerován přinejmenším jeden komonomer za vzniku interpolyméru. Ve výhodném provedení podle vynálezu patří mezi tyto komonomery α -olefiny obsahující 3 až 20 atomů uhlíku, zejména propylen, isobutylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen a 1-decen, podle ještě výhodnějšího provedení 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten, a podle ještě výhodnějšího provedení 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten, přičemž nejvýhodnější je 1-okten.

Množství tohoto interpolyméru ethylenu a α -olefinu, který je použit v polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu, závisí na požadovaných fyzikálních vlastnostech konečné kompozice a na množství funkcionalizovaného polyethylenu, který je obsažen v této kompozici. Ovšem všeobecně je možno uvést, že kompozice podle předmětného vynálezu obsahují přinejmenším 5 hmotnostních procent tohoto homogenního ethylen/ α -olefinového interpolyméru, ve výhodném provedení přinejmenším 10 hmotnostních procent tohoto homogenního ethylen/ α -olefinového interpolyméru. Obvykle tyto kompozice podle předmětného vynálezu obsahují maximálně 70 hmotnostních procent homogenního ethylen/ α -olefinového interpolyméru, ve výhodném provedení maximálně 50 hmotnostních procent homogenního ethylen/ α -olefinového

interpolymeru, a nejvýhodněji maximálně 30 hmotnostních procent homogenního ethylen/ α -olefinového interpolymeru.

Polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu obsahují plnivo. Použitý typ tohoto plniva se zvolí podle požadovaných fyzikálních vlastností konečného produktu. Jako příklad uvedených plniv je možno uvést uhličitan vápenatý, síran barnatý, baryt (neboli těživec), skleněná vlákna, kovový prach, alumina (oxid hlinitý), hydratovaná alumina, hlinka, uhličitan hořečnatý, síran vápenatý, oxid křemičitý (silika) nebo sklo, mikronizovaný oxid křemičitý, saze nebo grafit, popílek, cementový prach, živec, nefelín, oxid hořečnatý, oxid zinečnatý, křemičitan hlinitý, křemičitan vápenatý, oxid titaničitý, titaničitany, skleněné mikrokuličky, křída a směsi těchto látek. Ve výhodném provedení podle vynálezu se jako plniv používá uhličitan vápenatý, síran barnatý, mastek, oxid křemičitý/sklo, alumina a oxid titaničitý a směsi těchto látek. Podle nejvýhodnějšího provedení se používá jako plnivo uhličitan vápenatý, který je běžně dostupný v průmyslu jako vápenec a vrtná moučka.

Tato plniva mohou rovněž náležet do skupiny plniv známých jako plniva odolná proti zažehnutí. Jako příklad těchto plniv odolných proti zažehnutí je možno uvést oxid antimonu, dekabromdifenyloxid, trihydrát oxidu hlinitého, hydroxid hořečnatý, boritany a halogenované sloučeniny. Ze skupiny těchto plniv odolných proti zapálení jsou výhodné trihydrát oxidu hlinitého a hydroxid hořečnatý.

Mezi další různé druhy plniv je možno zařadit dřevěná vlákna/moučku/odřezky, drcené rýžové slupky, bavlnu, škrob, skleněná vlákna, syntetická vlákna (jako jsou například

polyolefinová vlákna) a uhlíková vlákna.

Množství plniva, které je obsaženo v polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu, se zvolí podle konečného určení této kompozice. obvykle tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu obsahují přinejmenším 30 hmotnostních procent plniva, ve výhodném provedení přinejmenším 50 hmotnostních procent plniva, podle ještě výhodnějšího provedení přinejmenším 70 hmotnostních procent plniva, a podle nejvýhodnějšího provedení více než 75 hmotnostních procent plniva. Typicky tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu budou obsahoval maximálně 95 hmotnostních procent plniva, podle ještě výhodnějšího provedení maximálně 90 hmotnostních procent plniva. Polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu snášejí tento vysoký obsah plniva aniž by to bylo na úkor jejich odpovídajících fyzikálních vlastností.

Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu dále obsahují přinejmenším jeden funkcionalizovaný polyethylen. Tímto termínem "funkcionalizovaný polyethylen" se v případě popisu předmětného vynálezu míní polyethylen, který má zabudovanou přinejmenším jednu funkční skupinu ve své polymerní struktuře. Jako příklad těchto funkčních skupin je možno uvést například ethylenicky nenasycené mono- a di-funkční karboxylové skupiny, ethylenicky nenasycené anhydridy mono- a di-funkčních karboxylových kyselin, soli těchto látek a estery těchto látek. Uvedené funkční skupiny mohou být naroubovány na ethylenový homopolymer nebo ethylen/ α -olefinový interpolymery, nebo mohou být kopolymerizovány s ethylenem a případně s dalším komonomerem za vzniku interpolymery ethylenu, funkčního komonomeru a případně dalšího komonomeru nebo dalších komonomerů.



Obecně je možno jako příklady těchto funkcionalizovaných polyethylenů uvést kopolymery ethylenů a ethylenicky nenasyčené karboxylové kyseliny, jako je například kyselina akrylová a kyselina methakrylová, kopolymery ethylenů a esterů karboxylových kyselin, jako je například vinylacetát, polyethylen roubovaný nenasyčenou karboxylovou kyselinou nebo anhydridem karboxylové kyseliny, jako je například anhydrid kyseliny maleinové. Jako specifický příklad tohoto funkcionalizovaného polyethylenů je možno uvést ethylen/vinylacetátový kopolymer (EVA), kopolymer ethylenů a kyseliny akrylové (EAA), kopolymer ethylenů a kyseliny methakrylové (EMAA), soli těchto látek (ionomery), různé polyethyleny roubované anhydridem kyseliny maleinové (MASH), jako je například MAH roubovaný vysokotlakým nízkohustotním polyethylenem, heterogenně větvené lineární interpolymery ethylenů a α -olefinů (které se všeobecně označují jako lineární nízkohustotní polyethyleny a polyethyleny s ultra-nízkou hustotou), homogenně větvené lineární ethylen/ α -olefinové interpolymery, v podstatě lineární ethylen/ α -olefinové interpolymery a vysokohustotní polyethyleny (HDPE). Prostředky k dosažení naroubování funkčních skupin do polyethylenů jsou popsány například v patentech Spojených států amerických č. 4 762 890, č. 4 927 888 nebo č. 4 950 541.

Ve výhodném provedení u patří mezi funkcionalizované polyethyleny, použité k přípravě kompozic podle předmětného vynálezu dva typy funkcionalizovaných polyethylenů, a sice kopolymer ethylenů a akrylové kyseliny a polyethylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové. Ve výhodném provedení jsou těmito funkcionalizovanými polyethyleny



kopolymery ethylenu a kyseliny akrylové, v podstatě lineární ethylen/ α -olefinové interpolymery roubované anhydridem kyseliny maleinové a vysokohustotní polyethylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové.

Podíl funkčních skupin, které jsou přítomny ve funkcionalizovaném polyethylenu, se pohybuje v širokém rozsahu. Obvykle jsou tyto funkční skupiny přítomny ve funkcionalizovaném polyethylenu typu roubovaného polymeru (například obsah anhydridu kyseliny maleinové v polyethylenu roubovaném anhydridem kyseliny maleinové) obsaženy v množství, které výhodně odpovídá přinejmenším 0,1 hmotnostního procenta, podle ještě výhodnějšího provedení přinejmenším 0,5 hmotnostního procenta. Tato funkční skupina je obvykle přítomna ve funkcionalizovaném polyethylenu typu roubovaného polymeru v množství menším než 10 hmotnostních procent, podle ještě výhodnějšího provedení v množství menším než 5 hmotnostních procent, a podle nejvýhodnějšího provedení v množství menším než 3 hmotnostní procenta. Na rozdíl od výše uvedeného jsou funkční skupiny obvykle přítomny ve funkcionalizovaném polyethylenu typu kopolymery (jako je například obsah akrylové kyseliny v kopolymery ethylenu a akrylové kyseliny) v množství přinejmenším 1,0 procento hmotnostní, ve výhodném provedení přinejmenším 5 hmotnostních procent a podle ještě výhodnějšího provedení v množství přinejmenším 7 hmotnostních procent.

Index toku taveniny (I_2) tohoto funkcionalizovaného polyethylenu se může pohybovat v širokém rozsahu, s tou podmínkou, že neovlivňuje nepříznivým způsobem zpracovatelnost těchto kompozic podle předmětného vynálezu a fyzikální vlastnosti konečného produktu. Obecně je možno uvést, že tento funkcionalizovaný polyethylen má index toku



taveniny přinejmenším 0,1 gramu/10 minut, ve výhodném provedení přinejmenším 0,2 gramu/10 minut. Tento funkcionalizovaný polyethylen má obvykle index toku taveniny maximálně asi 500 gramů/10 minut, podle ještě výhodnějšího provedení maximálně 350 gramů/10 minut.

Funkcionalizovaný polyethylen je obvykle přítomen v těchto polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu v množství přinejmenším 0,1 hmotnostního procenta, ve výhodném provedení v množství přinejmenším 0,5 hmotnostního procenta a podle ještě výhodnějšího provedení v množství přinejmenším 1,0 hmotnostního procenta. Tento funkcionalizovaný polyethylen je obvykle přítomen v těchto polyethylenových kompozicích podle předmětného vynálezu v množství maximálně 10 hmotnostních procent, ve výhodném provedení v množství maximálně 5 hmotnostních procent a podle ještě výhodnějšího provedení v množství maximálně 3 hmotnostního procenta.

Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu mohou obsahovat libovolná běžně známá aditiva v množství, které neovlivňuje nepříznivým způsobem dosažené lepší vlastnosti této formulace objevené autory předmětného vynálezu. Pro tyto účely je možno použít libovolných aditiv, která jsou běžně používána v polyolefinových kompozicích, přičemž mezi tato aditiva patří například zesíťovací činidla, antioxidanty (například stearát vápenatý, stericky bráněné fenolické látky, jako je například IrganoxTM 1010, což je produkt firmy Ciba Geigy Corp., fosforitany, jako je například IrgafoxTM 168, rovněž produkt firmy Ciba Geigy Corp.), retardanty hoření, tepelné stabilizátory, absorbenty ultrafialového záření, antistatická činidla, kluzné prostředky, látky způsobující lepivost, vosky, oleje,

zpracovávací pomocné prostředky, napěňovací činidla, barviva, pigmenty a podobné další látky, které je možno přidávat do těchto kompozic podle vynálezu. Mezi výhodná aditiva je možno zařadit například stearát vápenatý, IrgafosTM 1010.

Polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu je možno připravit libovolnou běžně používanou metodou, jako je například smíchávání jednotlivých složek a následné míchání taveniny, nebo předběžné míchání taveniny v odděleném extrudéru (například v Banburyho míchacím zařízení, Haakeho míchacím zařízení, Brabenderově vnitřním míchacím zařízení nebo ve dvoušnekovém extrudéru).

Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu mohou být snadno formovány do požadovaného tvaru, přičemž se použije libovolné vhodné zařízení, které je obvykle používáno pro tyto účely v průmyslovém měřítku. Například je možno tuto polyethylenovou kompozici zavést do zařízení pro výrobu průmyslových výrobků, přičemž touto jednotkou může být například jednotka na tvarování lisováním, na tvarování vstřikováním, na extrudování filmu, na lisování pásu, na válcové lisování a/nebo kalandrování, přičemž se vyrobí povlaky (fólie) nebo dlaždicové strukturní výrobky.

Příklady provedení vynálezu

Polyethylenové kompozice obsahující vysoký podíl plniva podle předmětného vynálezu budou v dalším blíže ilustrovány s pomocí konkrétních příkladů, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu, to znamená popisu nebo patentových nároků. Pokud nebude výslovně uvedeno jinak, potom všechna procenta a díly se míní jako procenta a díly hmotnostní.

V těchto příkladech byly použity komponenty, které jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

T A B U L K A 1

Látka	Typ	Index toku taveniny (g/10 minut)	Hustota (g/cm ³)
A	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	1,0	0,902
B	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	1,0	0,885
C	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	1,0	0,871
D	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	6,0	0,900
E	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	4,0	0,880
F	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	5,0	0,871
G	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	10,0	0,900
H	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten	10,0	0,871

T A B U L K A 1 (pokračování)

Látka	Typ	Index toku taveniny (g/10 minut)	Hustota (g/cm ³)
I	Lineární vysokohustotní kopolymer ethylen/okten* roubovaný anhydridem kyseliny maleinové	2,5	0,955
J	V podstatě lineární kopolymer ethylen/okten* roubovaný anhydridem kyseliny maleinové	0,4	0,871
K	Kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové	300	0,960
L	Kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové	5	0,960

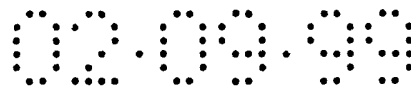
T A B U L K A 1 (pokračování)

Látka	I_{10}/I_2	Aditiva	Funkcio- nalizace
A	9,0	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
B	7,5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
C	7,6	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
D	7,5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
E	není k dispo- zici	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
F	7,5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
G	není k dispo- zici	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	ne
H	7,0	800 ppm PEPQ	ne

T A B U L K A 1 (pokračování)

Látka	I_{10}/I_2	Aditiva	Funkcio- nalizace
I	nepou- žitelné		1,0 % anhydridu kyseliny maleinové
J	nepou- žitelné	200 ppm Irganox 1010	1,0 % anhydridu kyseliny maleinové
K	nepou- žitelné		20,0 % anhydridu kyseliny akrylové
L	nepou- žitelné	200 ppm Irganox 1010	20,0 % anhydridu kyseliny akrylové

V této tabulce č. 1, CaSt znamená stearát vápenatý, Irganox 1076 je stericky bráněný fenolický stabilizátor, produkt, který je k dispozici od firmy Ciba Geigy, a PEPQ je tetrakis(2,4-di-t-butylyfenyl)-4,4'-bifenyldifosfonit (produkt od firmy Clariant Corporation).



V případě vzorku I byl polymer vyroben naroubováním 1,2 procenta anhydridu kyseliny maleinové na lineární vysokohustotní polyethylen o hustotě $0,955 \text{ g/cm}^3$, hodnotě indexu toku taveniny I_2 rovném 215 g/10 minut , a poměru I_{10}/I_2 rovném $6,5$. V případě vzorku J byl polymer vyroben naroubováním 1,2 procenta anhydridu kyseliny maleinové na v podstatě lineární ethylen/oktenový kopolymer o hustotě $0,871 \text{ g/cm}^3$, hodnotě indexu toku taveniny I_2 rovném 1 g/10 minut , a poměru I_{10}/I_2 rovném $7,6$.

Porovnávací příklad 1

Podle tohoto postupu bylo použito míchací zařízení Banburyho typu (Farrel Banbury BR míchací zařízení s komorou o objemu 1573 cm^3), přičemž do tohoto míchacího zařízení bylo přidáno 15 hmotnostních procent Polymeru A, což je kopolymer ethylenu a 1-oktenu o hustotě $0,902 \text{ g/cm}^3$, indexu toku taveniny (I_2) $1,0 \text{ gram/10 minut}$, distribuci molekulové hmotnosti (M_w/M_n) $2,0$, a dále 85 procent hmotnostních plniva typu uhličitanu vápenatého CaCO_3 (toto plnivo obsahovalo směs stejné hmotnostní podíly vápence Pfizer ATF-40-Limestone a vrtné moučky Georgia Marble Rockdust) a tato směs byla potom promíchávána při otáčení rotoru odpovídajícím teplotě komory $149 \text{ až } 177 \text{ }^\circ\text{C}$ ($300 \text{ až } 350 \text{ }^\circ\text{F}$) po dobu dvou minut. Takto získaný promíchaný materiál byl vyjmut z Banburyho míchacího zařízení a potom byl zaveden do válcového lisu o průměru 15 centimetrů (6 inch) a šířku 30 centimetrů (12 inch) nastaveného na pracovní teplotu $177 \text{ }^\circ\text{C}$ ($350 \text{ }^\circ\text{F}$). Získaná fólie byla buďto odvedena po stočení o 180 stupňů nebo byla ponechána navinout o 540 stupňů před uvolněním. Tato fólie byla potom rozřezána a lisována do destiček, které měly tloušťku $0,318 \text{ centimetru}$ ($0,125 \text{ inch}$), šířku $30,5 \text{ centimetru}$ (12 inch) a délku $30,5 \text{ centimetru}$ (12



inch), přičemž bylo použito hydraulického lisu výrobce Pasadena Hydraulics Incorporated (PHI). Tento lis byl provozován při teplotě 204 °C (400°F) ve fázi předehřívání při aplikaci minimálního tlaku po dobu 3 minut a potom byl aplikován tlak až 15 tun ($1,36 \times 10^4$ kilogramu) po dobu 2 minut. Tyto destičky byly potom zbaveny zahřívání a chlazeny při aplikaci zatížení 15 tun ($1,36 \times 10^4$ kilogramu) po dobu 3 minut.

Mechanické (tahové) vlastnosti byly potom měřeny metodou podle normy ASTM D-638, Type C. Tvrdost podle Shora A a Shora D těchto tvarovaných lisovaných destiček byla měřena za použití přístroje na měření tvrdosti Hardness Tester podle normy ASTM D-2240. Tyto mechanické vlastnosti a hodnoty tvrdosti jsou uvedeny přehledně v následující tabulce č. 2.

Zkouška navíjením byla prováděna s destičkami tvarovanými lisováním za použití následujícího postupu. Tyto destičky byly rozřezány na pásy o rozměru šířky 5,1 centimetru (2 palce) a délky 15,2 centimetru (6 palců). Tyto pásy byly potom ohýbány postupně na trubkách o různých průměrech, nebo za použití trnů tak dlouho, dokud tyto pásy nepraskly. Průměr odpovídající prasknutí byl zaznamenán jako hodnota ohybu okolo trnu neboli ohodnocení flexibility. Tyto hodnoty flexibility jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 2. V této tabulce termín "žádné" prasknutí znamená, že i po ohnutí o 180° nebylo zaznamenáno prasknutí pásu.

Test na vnikání byl prováděn za použití pásek následujícím způsobem. Na pásek byl aplikován tlak 63,6 kilogramu (140 liber) prostřednictvím válcové paty o průměru



0,7 milimetru (0,178 inch) po dobu 10 minut, přičemž bylo zaznamenáno počáteční vniknutí. Zbytkové vniknutí bylo měřeno po 60 minutách. Hloubka vniknutí byla měřena na tisícinu palce (0,001 inch, 0,03 mm). V případě tohoto zbytkového vniknutí byl vzorek ohodnocen jako nevyhovující v případech, kdy válcová pata způsobovala permanentní rozříznutí a poškození povrchu. Získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 2.

Porovnávací příklady 2 až 7

Podle těchto porovnávacích příkladů byl proveden v podstatě stejný postup jako je postup v porovnávacím příkladu 1, přičemž bylo použito kopolymerů ethylenů a oktenu s hodnotami indexu toku taveniny a hustotami uvedenými v tabulce č. 1, které jsou použity pro přípravu formulací uvedených v tabulce č. 2. Získané souhrnné výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 2. Tyto příklady slouží pouze pro porovnání, přičemž je třeba zdůraznit, že se nejedná o příklady podle vynálezu.

T A B U L K A 2

Porov- návací příklad č.	Formulace	Mezní pevnost v tahu (kg/cm ²)	Protažení při přetržení (procento)
1	15 procent A/ 85 procent plniva	62,6	8
2	15 procent B/ 85 procent plniva	23,6	220
3	15 procent C/ 85 procent plniva	14,8	700
4	15 procent D/ 85 procent plniva	38,7	14
5	15 procent F/ 85 procent plniva	14,5	400
6	15 procent G/ 85 procent plniva	31,6	10
7	15 procent H/ 85 procent plniva	47,1	15

T A B U L K A 2 (pokračování)

Porov- návací příklad č.	Tvrdost (Shore D)	Průměr ohybo- vého trnu (cm)	Počáteční vniknutí (0,001 inch, (mm))	Zbytkové vniknutí (0,01 inch, (mm))
1	65	5,1	7 (0,18)	1 (0,03)
2	50	žádné prasknutí	-	-
3	43	žádné prasknutí	>125 (>3)	nevyho- vující
4	59	2,5	13	nevyho- vující
5	43	žádné prasknutí	>125 (>3)	nevyho- vující
6	61	1,3	16 (0,4)	nevyho- vující
7	45	žádné prasknutí	>125 (>3)	nevyho- vující



P ř í k l a d y 8 až 13

Při provádění postupů podle těchto příkladů byl v podstatě opakován postup uvedený v porovnávacím příkladu 1 s tím rozdílem, že použitý podíl 15 procent Polymeru A byl nahrazen směsí obsahující 10 hmotnostních procent vysokohustotního lineárního polyethylenu, který byl roubován anhydridem kyseliny maleinové (MAH), přičemž tento vysokohustotní lineární polyethylen měl, před roubováním, index toku taveniny (I_2) 25 gramů/10 minut, hustotu 0,955 g/cm³, a obsah anhydridu kyseliny maleinové činil 1,0 hmotnostní procento (vztaženo na hmotnost tohoto vysokohustotního lineárního polyethylenu), a 90 hmotnostních procent v podstatě lineárního kopolymeru ethylenu a 1-oktenu, jehož hodnoty indexu toku taveniny a hustoty jsou uvedeny v tabulce č. 1, přičemž přehled těchto látek je uveden v tabulce č. 3. Získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 3.

P ř í k l a d 14

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že použitý podíl 15 procent Polymeru A byl nahrazen směsí obsahující 20 hmotnostních procent vysokohustotního lineárního polyethylenu roubovaného anhydridem kyseliny maleinové, přičemž tento vysokohustotní polyethylen měl, před roubováním, index toku taveniny (I_2) 25 gramů/10 minut, hustotu 0,955 g/cm³ a obsah anhydridu kyseliny maleinové 1,0 hmotnostní procento (vztaženo na hmotnost tohoto vysokohustotního lineárního polyethylenu), a 80 hmotnostních procent v podstatě lineárního kopolymeru ethylenu a 1-oktenu, jehož hodnoty indexu toku taveniny a hustoty

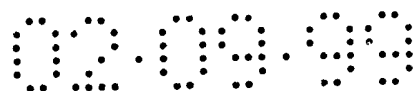
jsou uvedeny v tabulce č. 1, přičemž přehled těchto látek je uveden v tabulce č. 3. Získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 3.

P ř í k l a d 15

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že použitý podíl 15 procent Polymeru A byl nahražen směsí obsahující 20 hmotnostních procent v podstatě lineárního ethylen/1-oktenového kopolymeru roubovaného anhydridem kyseliny maleinové (to znamená v podstatě lineární polyethylen, který měl před roubováním index toku taveniny (I_2) 0,4 gramu/10 minut, hustotu $0,871 \text{ g/cm}^3$ a obsah anhydridu kyseliny maleinové 1,0 hmotnostní procento) a 80 hmotnostních procent v podstatě lineárního kopolymeru ethylenu a 1-oktenu, jehož hodnoty indexu toku taveniny a hustoty jsou uvedeny v tabulce č. 1, přičemž přehled těchto látek je uveden v tabulce č. 3. Získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 3.

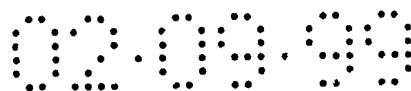
T A B U L K A 3

Příklad č.	Formulace	Mezní pevnost v tahu (kg/cm ²)	Protažení při přetržení (procenta)
8	13,5 procenta C/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	79,8	19
9	13,5 procenta D/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	113,2	13
10	13,5 procenta E/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	91,8	20
11	13,5 procenta F/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	71,0	18
12	13,5 procenta G/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	109,7	9
13	13,5 procenta H/ 1,5 procenta I/ 85 procent plniva	73,5	29
14	12,0 procent H/ 3,0 procenta I/ 85 procent plniva	81,6	45
15	12,0 procent H/ 3,0 procenta J/ 85 procent plniva	68,9	73



T A B U L K A 3 (pokračování)

Příklad č.	Tvrдост (Shore D)	Průměr ohybo- vého trnu (cm)	Počáteční vniknutí (0,001 inch, (mm))	Zbytkové vniknutí (0,01 inch, (mm))
8	60	2,5	7 (0,18)	1 (0,03)
9	70	2,5	7 (0,18)	3 (0,08)
10	65	2,5	7 (0,18)	0 (0)
11	60	2,5	12 (0,3)	3 (0,08)
12	67	2,5	9 (0,2)	4 (0,1)
13	60	1,3	15 (0,38)	nevyho- vující
14	60	žádné prasknutí	12 (0,3)	3 (0,08)
15	59	žádné prasknutí	12 (0,3)	4 (0,1)



P ř í k l a d y 16 až 21

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že použitý podíl 15 procent Polymeru A byl nahražen směsí obsahující 10 hmotnostních procent v podstatě lineárního ethylen/1-oktenového kopolymeru roubovaného anhydridem kyseliny maleinové, přičemž tento v podstatě lineární ethylen/1-oktenový kopolymer měl před roubováním index toku taveniny 0,4 gramu/10 minut, hustotu $0,871 \text{ g/cm}^3$ a obsah anhydridu kyseliny maleinové 1,0 hmotnostní procento, a 90 hmotnostních procent kopolymeru ethylenu a 1-oktenu, jehož hodnoty indexu toku taveniny a hustoty jsou uvedeny v tabulce č. 1. Získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 4.

T A B U L K A 4

Příklad č.	Formulace	Mezní pevnost v tahu (kg/cm ²)	Protažení při přetržení (procenta)
16	13,5 procenta A/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	114,4	14
17	13,5 procenta C/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	71,0	33
18	13,5 procenta D/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	112,5	14
19	13,5 procenta F/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	64,3	45
20	13,5 procenta G/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	86,5	8
21	13,5 procenta H/ 1,5 procenta J/ 85 procent plniva	59,1	23

T A B U L K A 4 (pokračování)

Příklad č.	Tvrdost (Shore D)	Průměr ohybo- vého trnu (cm)	Počáteční vniknutí (0,001 inch, (mm))	Zbytkové vniknutí (0,01 inch, (mm))
16	71	2,5	3 (0,08)	1 (0,03)
17	58	žádné prasknutí	6 (0,15)	1 (0,03)
18	71	2,5	3 (0,08)	0 (0)
19	59	žádné prasknutí	15 (0,38)	3 (0,08)
20	67	5,1	4 (0,1)	1 (0,03)
21	58	žádné prasknutí	18 (0,46)	nevyho- vující

P ř í k l a d y 22 až 33

Při provádění postupů podle těchto příkladů byl v podstatě použit stejný postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že podle těchto příkladů byla použita směs kopolymeru ethylenu a akrylové kyseliny a kopolymerů ethylenu a oktenu, které měly hodnoty indexu toku taveniny a hustot uvedené v tabulce č. 1, přičemž přehled těchto látek je uveden v tabulce č. 5, místo kopolymeru ethylenu a oktenu. Získané konečné výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 5.

T A B U L K A 5

Příklad č.	Formulace	Mezní pevnost v tahu (kg/cm ²)	Protažení při přetržení (procenta)
22	13,5 procenta A/ 1,5 procenta K/ 85 procent plniva	117,42	12
23	12 procent A/ 3 procenta K/ 85 procent plniva	136,75	8
24	10,5 procenta A/ 4,5 procenta K/ 85 procent plniva	160,31	5
25	13,5 procenta A/ 1,5 procenta L/ 85 procent plniva	142,03	7
26	12 procent A/ 3,0 procenta L/ 85 procent plniva	149,41	8
27	10,5 procenta A/ 4,5 procenta L/ 85 procent plniva	149,41	9

T A B U L K A 5 (pokračování)

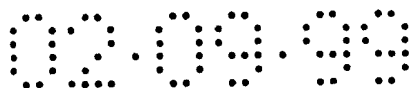
Příklad č.	Formulace	Mezní pevnost v tahu (kg/cm ²)	Protažení při přetržení (procenta)
28	13,5 procenta H/ 1,5 procenta K/ 85 procent plniva	59,76	25
29	12,0 procent H/ 3,0 procenta K/ 85 procent plniva	113,20	4
30	10,5 procenta H/ 4,5 procenta K/ 85 procent plniva	113,20	5
31	13,5 procenta H/ 1,5 procenta L/ 85 procent plniva	61,87	19
32	12 procent H/ 3,0 procenta L/ 85 procent plniva	80,15	9
33	10,5 procenta H/ 4,5 procenta L/ 85 procent plniva	121,64	5

T A B U L K A 5 (pokračování)

Příklad č.	Tvrdost (Shore D)	Průměr ohybo- vého trnu (cm)	Počáteční vniknutí (0,001 inch, (mm))	Zbytkové vniknutí (0,01 inch, (mm))
22	69	5,1	4 (0,1)	2 (0,05)
23	75	10,2	4 (0,1)	1 (0,03)
24	80	12,7	3 (0,08)	1 (0,03)
25	74	7,6	2 (0,03)	0 (0)
26	76	12,7	1 (0,03)	1 (0,03)
27	76	7,63	3 (0,08)	1 (0,03)

T A B U L K A 5 (pokračování)

Příklad č.	Tvrlost (Shore D)	Průměr ohybo- vého trnu (cm)	Počáteční vniknutí (0,001 inch, (mm))	Zbytkové vniknutí (0,01 inch, (mm))
28	58	1,3	22 (0,56)	nevyho- vující
29	74	12,7	3 (0,08)	2 (0,05)
30	77	12,7	0 (0)	0 (0)
31	59	1,3	28 (0,08)	nevyho- vující
32	67	2,5	6 (0,15)	2 (0,05)
33	73	7,6	4 (0,1)	1 (0,03)



Z výsledků uvedených výše je zřejmé, že polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu vykazují vynikající fyzikální vlastnosti, jako jsou například mechanické (tahové vlastnosti), odolnost proti průniku a kapacitu zadržovat plnivo, přičemž se rovněž tyto formulace jednoduše připraví, a všechny tyto skutečnosti znamenají, že jsou tyto kompozice vhodné pro aplikace na podlahy zejména jako podlahové dlaždice a podlahové povlaky.

Zejména je třeba uvést, že tyto výše uvedené příklady ilustrují to, že polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu vykazují dobrou schopnost zadržovat plnivo, to znamená v míře větší než 75 procent plniva.

Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu dále vykazují hodnoty zbytkového vniknutí, které jsou menší než 0,5 milimetru (20 mils), ve výhodném provedení menší než 0,25 milimetru (10 mils), podle nejvýhodnějšího provedení menší než 0,13 milimetru (5 mils).

Tyto polyethylenové kompozice podle předmětného vynálezu dále vykazují celkovou pevnost v tahu vyšší než 50 kg/cm^2 , ve výhodném provedení větší než 60 kg/cm^2 a podle nejvýhodnějšího provedení větší než 100 kg/cm^2 .

Polyethylenové kompozice podle vynálezu dále vykazují dobrou flexibilitu vyjádřenou průměrem ohýbacího trnu nižším než 15 centimetrů, ve výhodném provedení menším než 10 centimetrů a podle nejvýhodnějšího provedení o průměru menším než 5 centimetrů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polyethylenová kompozice prostá plastifikátoru, vyznačující se tím, že obsahuje :

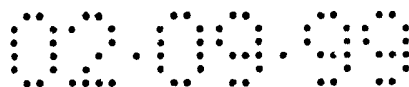
(A) 5 hmotnostních procent až 70 hmotnostních procent přinejmenším jednoho homogenního ethylen/ α -olefinového interpolymery, který má následující charakteristiky:

- (i) hustotu v rozmezí od 0,85 g/cm³ až 0,92 g/cm³,
- (ii) distribuci molekulové hmotnosti (M_w/M_n) menší než 3,5,
- (iii) index toku taveniny (I_2) pohybující se v rozmezí od 0,1 gramu/10 minut až 175 gramů/10 minut,
- (iv) hodnotu CDBI větší než 50 procent,

(B) 30 hmotnostních procent až 95 hmotnostních procent přinejmenším jednoho plniva, a

(C) 0,1 hmotnostního procenta až méně než 10 hmotnostních procent přinejmenším jednoho funkcionalizovaného polyethyleny vybraného ze skupiny zahrnující funkcionalizované heterogenně větvené lineární polyethyleny, funkcionalizované lineární ethylenové homopolymery, funkcionalizované homogenně větvené lineární polyethyleny, funkcionalizované v podstatě lineární polyethyleny a interpolymery ethyleny a nenasycené karboxylové kyseliny.

2. Polyethylenová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že ethylen/ α -olefinovým interpolymery je v podstatě lineární ethylenový polymer.



3. Polyethylenová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** ethylen/ α -olefin je dále charakterizován tím, že má hodnotu I_{10}/I_2 v rozmezí od 7 do 16.

4. Polyethylenová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** ethylen/ α -olefinový interpolymér je kopolymerem ethylenu a α -olefinu obsahujícího 3 až 10 atomů uhlíku.

5. Polyethylenová kompozice podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že** funkcionalizovaným polyethylenem je polyethylen modifikovaný naroubováním nenasycené karboxylové kyseliny nebo anhydridu nenasycené karboxylové kyseliny.

6. Polyethylenová kompozice podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** polyethylenem je homopolymer ethylenu, kopolymer ethylenu a α -olefinu obsahujícího 3 až 20 atomů uhlíku.

7. Polyethylenová kompozice podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že** funkcionalizovaným polyethylenem je v podstatě lineární ethylenový polymer modifikovaný naroubováním nenasycené karboxylové kyseliny nebo anhydridu nenasycené karboxylové kyseliny.

8. Polyethylenová kompozice podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že** funkcionalizovaným polyethylenem je v podstatě lineární kopolymer ethylenu a 1-oktenu modifikovaný naroubováním

kyseliny maleinové nebo anhydridu kyseliny maleinové.

9. Polyethylenová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** funkcionalizovaným polyethylenem je kopolymer ethylenu a komonomeru vybraného ze skupiny zahrnující nenasycené karboxylové kyseliny a soli a estery těchto látek.

10. Podlahová struktura, **vyznačující se tím, že** obsahuje polyethylenovou kompozici podle některého z předchozích nároků.

11. Podlahová struktura podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** tato podlahová struktura je ve formě dlaždice nebo vrstvy.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka