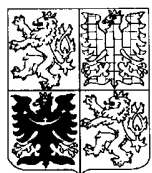


PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.10.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.12.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/218002**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/US99/24725**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/37553**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2311

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 08 L 7/00

C 08 L 9/00

C 08 L 23/16

(71) Přihlašovatel:
**ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L. P., Akron,
OH, US;**

(72) Původce:
Johnson Jim, Akron, OH, US;
Hill Marvin, Hudson, OH, US;

(74) Zástupce:
**Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Kompozice TPE s vynikající adhezí k textilním
vláknům**

(57) Anotace:

Termoplastický elastomer vykazující adhezi ke kovům, tvarovaným polárním polymerům a textilním vláknům, zahrnuje: a) dynamický vulkanizovaný kaučuk, b) 20 až 400 dílů prvního polyolefinu s modulem c chybu 34,5 MPa až 138 Mpa a c) 10 až 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž jsou uvedené polární funkční skupiny přítomny v množství 0,5 až 3,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních skupin uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací alespoň jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového polymeru, a uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 hmotnostních dílů vulkanizovaného kaučuku.

CZ 2001 - 2311 A3

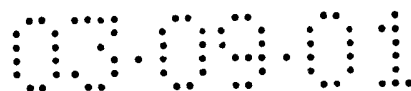
Kompozice TPE s vynikající adhezí k textilním vláknům

Oblast techniky

Popisuje se polyolefinová kompozice a termoplastický elastomer na bázi semikrystalického polyolefinu se zlepšenou adhezí k polárním polymerům včetně textilních a kovových vláken. Bylo zjištěno, že kombinace polypropylenu s nízkým modulem v chybu (krystalinitou) s polypropylenem funkcionalizovaným anhydridem kyseliny maleinové vykazuje vynikající adhezi k textilním vláknům. Vnesení těchto dvou složek do TPE (termoplastického elastomeru) má za následek vynikající adhezi TPE k textilním vláknům.

Dosavadní stav techniky

Polyolefiny a termoplastické elastomery s vysokým obsahem polyolefinů tradičně vykazují špatnou adhezi k textilním vláknům. Pokusy s termoplastickými vulkanizáty (TPV), což je subsystém termoplastických elastomerů (TPE), za použití formulací podobných těm, které popisují patenty US 4 130 534 a 4 130 535, vedly po natavení TPV na textilní vlákna k hodnotám pevnosti při odtrhování jen 0,5 až 1,0 liber na lineární palec (pli) mezi TPV a textilními vlákny. Odběratelé průmyslově vyráběných hadic a dopravníkových pásů obvykle požadují pevnost při odtrhování nejméně 8 až 12 pli u matricových materiálů pro výrobu hadic a dopravníkových pásů na bázi vyztužených vláken. I když polyolefiny a TPV z polyolefinů mají proti polyvinylchloridovým pryskyřicím výhodu v chemické odolnosti a fyzikálních vlastnostech po změnách v důsledku stárnutí, a proti vulkanizovaným kaučukům z hlediska zpracovatelnosti a fyzikálních vlastností po změnách v důsledku stárnutí, jejich použití s textilními vlákny je omezené kvůli špatným adhezním vlastnostem (nízká



pevnost při odtrhování).

Patent US 4 957 968 popisuje lepidlo termoplastické elastomerní směsi obsahující a) nejméně polyolefin modifikovaný chemicky reaktivní funkční skupinou, b) nejméně jeden další polymer a c) nejméně jeden olefinický elastomer.

V typickém případě, když polymer a vlákno vykazují špatnou vzájemnou adhezi, přisuzuje se příčina problému špatnému smáčení vlákna polymerem nebo nedostatku dobrých interakcí mezi povrchem vlákna a polymerem. Pokud tento problém se smáčením neřeší pomocné zpracovatelské prostředky, potom se zvolí jiná vlákna nebo jiný polymer nebo se šlichtováním vytvoří vrstva více interaktivní s daným polymerem.

Podstata vynálezu

Byla nalezena kombinace dvou polymerů zlepšující interakci polyolefinů anebo termoplastických vulkanizátů (TPV) s polárnějšími polymery a kovy, zvláště s různými textilními vlákny a kovovými dráty. Polárnějšími polymery se definují polymery polárnější než polyolefiny v důsledku toho, že v opakujících se konstitučních skupinách obsahují heteroatomy jako je kyslík nebo dusík. První polymer je polyolefin s nízkou krystalinitou a modulem v ohybu (tangencí) asi 34,5 - 138 MPa. Předpokládá se, že nízký modul v ohybu pomáhá snižovat napětí na linii vazby mezi polyolefinem a vláknem a/nebo polárním polymerem. První polymer se může charakterizovat jako polyolefinický polymer nebo kopolymer s jen 10 až 30 % krystalinity. Jak se popisuje v dalším, první polymer s nízkou krystalinitou a nízkým modulem může být směsí (reaktorová směs, fyzikální směs apod.) polymeru s velmi nízkou krystalinitou s konvenčním semikrystalickým polyolefinem. Druhý polymer je funkcionalizovaný polyolefin

(například semikrystalický polyolefin) s asi 0,5 až 3,5 molárními procenty opakujících se funkčních skupin. Výhodnými funkčními skupinami jsou skupiny karboxylových kyselin a/nebo anhydridů z di- nebo polykarboxylových kyselin. Pro účely této přihlášky se tento polyolefin může připravit z polymerujících monoolefinů nebo z polymerujících diolefinů jejich hydrogenací za vzniku mikrostruktur podobných polyolefinům. Tyto polyolefiny z diolefinů mohou být blokové kopolymery s jinými monomery jako je styren.

V některých provedeních je funkcionalizovaný polyolefin a polyolefin s nízkým modulem v ohybu a nízkou krystalinitou jedinými potřebnými složkami pro přípravu termoplastické kompozice s vynikající adhezí k polárním polymerům a textilním vláknům.

V jiném provedení je ve směsi vulkanizovaný kaučuk, takže termoplastický vulkanizát má vlastnosti kaučuku.

V dalším provedení termoplastického vulkanizátu je obsažen jak normální polyolefin s vysokým modulem tak kaučuk. Polyolefin s vysokým modulem může zvýšit tuhost a/nebo zvýšit teplotu měknutí pro aplikace vyžadující tuhost, nebo umožnit užití při vyšší teplotě vyžadující pro TPV vyšší teplotu měknutí.

Kterákoli z výše uvedených kompozic se může použít pro adhezí k polárním polymerům, kovu, vláknům s vysokou pevností v tahu a/nebo fóliím. Vynikající adheze, jež je vlastní kombinaci funkcionalizovaného polyolefinu a polyolefinu s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu se uplatní při aplikaci taveniny termoplastického vulkanizátu v systému vyztuženém vlákny nebo kovem (například dráty).

Zvláště výhodným způsobem vulkanizování kaučukové fáze je vulkanizace hydrosilylací, protože se vyznačuje minimem

vedlejších reakcí s funkcionalizovaným polyolefinem, což umožňuje, aby se funkcionalizovaný polyolefin smíchal s ostatními složkami před vulkanizací kaučukové fáze.

Komponenty užívané podle vynálezu jsou v závislosti na požadavcích specifické aplikace různé. Všem aplikacím jsou dva polymery společné. Je to polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu a funkcionalizovaný polyolefin. Dalšími složkami, jež lze přidat, je kaučuková fáze (obvykle vulkanizovaná dynamickou vulkanizací), další jeden nebo více semikrystalických polyolefinů s vyšším modulem v ohybu a obvyklé přísady k termoplastickému lepidlu nebo termoplastickému vulkanizátu.

První polyolefin se také může popsat jako polyolefin s nízkými hodnotami krystalinity ve srovnání s vysoce isotaktickým semikrystalickým polypropylenem. Je žádoucí, aby první polyolefin měl krystalinitu od asi 10, 12, 14 nebo 15 % hmotn. do asi 20, 25, 26,5, 30 nebo 32 % hmotn. Krystalinita ve hmotnostních procentech se může stanovit dělením skupenského tepla tání získaného vzorku skupenským teplem tání polypropylenem se 100% krystalinitou (předpokládá se, že je 209 J/g). První polyolefin s nízkým modulem v ohybu (tangencí) může v zásadě představovat kterýkoliv polyolefin s nízkou polyolefinovou krystalinitou a modulem v ohybu od asi 34,5 do asi 138 MPa, raději od asi 51,7 do asi 121 MPa a výhodně od asi 62 do asi 110,4 MPa. Modul v ohybu se měří zkušebním způsobem ASTM D 790A při 23 °C.

První polyolefin může být homopolymer s nízkou krystalinitou v důsledku náhodných nebo pravidelných rozdílů v takticitě, kopolymer s nízkou krystalinitou způsobenou komonomerem (nebo komonomery) a/nebo náhodných nebo pravidelných proměn v takticitě (včetně blokových homo- a kopolymerů) a polymery připravené smícháním nebo vzájemným

roubováním oligomerů nebo polymerů. Zejména ataktický a isotaktický polypropylen (PP), směsi vytvořené in-situ, ethylen-propylenové kopolymery (EP) s dlouhými isotaktickými sekvencemi PP katalyzované metaloceny, elastické PP se stereobloky ataktického PP a isotaktického PP (které se mohou katalyzovat metalocenem), isotaktické PP s asymetrickými stereodefekty katalyzovanými metalocenem, kombinace isotaktického PP a ataktického PP vzniklé smícháním nebo ze stereobloků ze směsných metalocenů a polypropyleny s ataktickým základním polypropylenovým řetězcem a isotaktickými postranními polypropylenovými řetězci, katalyzované metaloceny. Pro potřeby této přihlášky se termíny polymer a kopolymer užívají jako by zahrnovaly kopolymery, terpolymery a podobně, takže polymer zahrnuje kopolymer a kopolymer zahrnuje polymer ze tří nebo čtyř monomerů. Je žádoucí, aby nejméně 70, 80 nebo 90 % hmotn. opakuujících se konstitučních jednotek bylo z olefinových monomerů se 2 až 8 uhlíkovými atomy a výhodně nejméně 70, 80 nebo 90 % hmotn. bylo odvozeno od propylenového monomeru. Příklady použitelných polymerů s nízkým modulem v ohybu a nízkou krystalintou představuje Rexflex® 101 od firmy Huntsman, Houston, Texas, charakterizovaný jako reaktorová směs ataktického a isotaktického propylenového homopolymeru s asi 10% až asi 20% krystalintou a Adflex® KS 357P od firmy Montell North America, Wilmington, Delaware, charakterizovaný jako polyolefin s nízkoprocentní krystalinitou (10 - 20 % hmotn.).

Pokud se v termoplastickém vulkanizátu použije první polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu, je žádoucí aby se použil v množství od asi 10 do asi 400 dílů hmotnostních a ještě více žádoucí, aby množství bylo od asi 12,5 nebo 15 do asi 350 nebo 400 dílů hmotnostních na 100

dílů hmotnostních veškerého kaučuku v TPV. Také je žádoucí, aby byl polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu přitčen v množství od asi 10 do asi 350 dílů hmotnostních a výhodněji od asi 15 do asi 75 nebo 85 dílů na celkových 100 dílů semikrystalického polyolefinu v termoplastické fázi. Pokud se polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu použije jinak než v termoplastickém vulkanizátu, potom je žádoucí, aby jeho množství bylo od asi 20 do asi 90 dílů hmotnostních a výhodněji, aby množství bylo od asi 25 do asi 75 nebo 85 dílů hmotnostních na 100 hmotnostních dílů veškerých polyolefinů.

Pro účely této přihlášky platí, že veškeré semikrystalické polyolefiny obsahují funkcionalizovaný polyolefin, má-li větší krystalinitu než 26,5 nebo 30 % hmotn.

Místo polyolefinu s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v chybu by bylo možno použít v podstatě amorfní polyolefin (polyolefin s nižší než 10% (hmotn.) krystalinitou a výhodně méně než 3% (hmotn.) krystalinitou), jenž se mísí se semikrystalickým polyolefinem jako je isotaktický polypropylen. Tento v zásadě amorfní polyolefin se liší od kaučuku EPDM v tom, že je žádoucí, aby měl nejméně 75 molárních % a výhodněji nejméně 80, 85 nebo 90 molárních procent opakujících se konstitučních jednotek jediného olefinového monomeru, výhodně propylenu. Tato náhrada se popisuje v přihlášce WO 97/39059 jako alternativa nahrazující výrobky jménem RexeneTM a ReflexTM. Když se amorfní polyolefin použije místo polyolefinu s nízkou krystalinitou, má být v množství od asi 5 do asi 200 hmotnostních dílů, výhodněji od asi 6 nebo 7,5 do asi 125 nebo 150 hmotnostních dílů na celkových 100 hmotnostních dílů kaučuku v TPV. Když se amorfní polyolefin použije místo polyolefinu s nízkou krystalinitou, má se použít v množství

od asi 5 do asi 75 hmotnostních dílů, výhodněji od asi 7,5 do asi 37 nebo 43 hmotnostních dílů na 100 dílů celkové hmotnosti semikrystalických polyolefinů v termoplastické fázi. Pro potřeby této přihlášky se za amorfní považují polyolefiny s menší krystalinitou než 10 % hmotnostních.

Je žádoucí, když funkcionalizovaný polyolefin má od asi 0,5 do asi 3,5 molárních procent funkčních skupin, výhodněji od asi 1 nebo 1,5 do asi 2,0 nebo 2,5 molárních procent funkčních skupin ze všech opakujících se jednotek v polymeru. Funkční skupiny mohou pocházet z monomerů kopolymerovaných s olefinovými monomery nebo se mohou přidat funkcionalizací po polymeraci jako například roubováním nenasyčených monomerů na polymery, jak popisuje patent US 5 637 410 firmy BP Chemicals Limited popisující roubování karboxylové kyseliny ve sloupcích 1 a 2. Je žádoucí, aby nejméně 70, 80 nebo 90 hmotnostních procent opakujících se jednotek v tomto polyolefinu byly olefinové monomery se 2 až 8 uhlíkovými atomy a výhodněji se 2 nebo 3 uhlíkovými atomy. Pro účely této aplikace se funkční skupiny definují jako skupiny s heteroatomy jinými než je uhlík nebo vodík. Příklady funkčních skupin zahrnují skupiny jako karboxylové kyseliny, anhydridy dikarboxylových nebo polykarboxylových kyselin jako jsou skupiny odvozené roubováním anhydridu kyseliny maleinové na základní polyolefinový řetězec. Výhodnými kyselinami jsou skupiny karboxylové kyseliny nebo anhydridy dvou nebo více karboxylových kyselin. Funkcionalizovaný polyolefin může tedy být kopolymer akrylové kyseliny a ethylenu nebo propylenu; terpolymeru ethylenu, vinylacetátu a akrylové kyseliny; nebo terpolymeru ethylenu, methylakrylátu, akrylové kyseliny a podobně.

Je žádoucí, aby polyolefin funkcionalizovaný za účelem vzniku funkcionalizovaného polyolefinu byl vytvořen z

monoolefinu tak, aby byl kompatibilní se semikrystalickou polyolefinovou fází. Existují však jiné polymery s hydrogenovanými bloky z diolefinů (například konjugované dieny se 4 až 8 uhlíkovými atomy) a tyto polymerní bloky jsou chemicky nerozlišitelné chemickou analýzou od polyolefinů polymerovaných z monoolefinů a jsou kompatibilní se semikrystalickými polymery z monoolefinů v důsledku podobnosti jejich mikrostruktury a složení. Pro účely této přihlášky se tyto blokové kopolymery s bloky hydrogenovaných polydienů definují jako polyolefiny v důsledku jejich ekvivalence s běžnými polyolefiny připravenými z monoolefinů. Tyto polymery zahrnují homopolymery a blokové kopolymery obsahující bloky polydienů, jež jsou následně hydrogenovány. Bloky hydrogenovaného polyisoprenu se jeví jako dokonalé nahodilé kopolymery 1,2-butylenů a propylenů. Bloky hydrogenovaného polybutadienu se jeví jako kopolymery 1,2-butylenů a ethylenů. Komerční hydrogenované blokové kopolymery dienů a styrenů se mohou uplatnit jako výchozí materiál pro funkcionizované polyolefiny v důsledku ekvivalence hydrogenovaných dienových bloků s polyolefinem z monoolefinů. Základní polymerní řetězec funkcionizovaného materiálu může také být anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný hydrogenovaný styren/butadien/styren (SBS) a/nebo hydrogenovaný styren/butadien/styren (SEBS).

Když se použije funkcionizovaný polyolefin v termoplastickém vulkanizátu (TPV), je žádoucí, aby se použil v množství od asi 10 nebo 15 do asi 200 dílů hmotnostních, výhodněji od asi 15 nebo 20 do asi 100 nebo 200 a výhodně od asi 40 do asi 80 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních kaučuků v TPV. Je také žádoucí, aby byl funkcionizovaný polyolefin přítomen v množství od asi 10 do asi 60

hmotnostních dílů a výhodněji od asi 12,5 do asi 50 hmotnostních dílů na celkových 100 dílů hmotnostních polyolefinů v termoplastické fázi. Když se funkcionalizovaný polyolefin použije v jiné aplikaci než v TPV, je žádoucí, aby to bylo v množství od asi 5 do asi 60 hmotnostních dílů a ještě raději od asi 10 do asi 50 dílů hmotnostních na 100 hmotnostních dílů polyolefinů.

V kterémkoliv z provedení se případně může použít druhý semikrystalický polyolefin s vyšším modulem v ohybu. Vyšší modul v ohybu znamená modul vyšší než modul polyolefinu s nižší krystalinitou a nízkým modulem v ohybu. Je žádoucí, aby polymer s vyšším modulem v ohybu měl modul v ohybu měřený podle ASTM D 790A nejméně 205 MPa a výhodněji nejméně 310 MPa. Polymer se může vyrobit kterýmkoliv známým způsobem polymerace včetně nízkotlakých a vysokotlakých způsobů. Monomery jsou výhodně olefiny s 2 až 8, 10 nebo 12 uhlíkovými atomy. Je třeba, aby druhý semikrystalický polyolefin měl nejméně 70, 80 nebo 90 hmotnostních procent opakujících se konstitučních jednotek z olefinových monomerů včetně případných reziduálních opakujících se jednotek vybraných z kopolymerovatelných monomerů. Druhý semikrystalický polyolefin se může použít s cílem zvýšit množství polyolefinové fáze, jež může být potřebná pro zvýšení zpracovatelnosti nebo tvrdosti kompozice. Množství případně použitého druhého semikrystalického polyolefinu v TPV má být v množství do 300 dílů hmotnostních a výhodněji od asi 5 do asi 200, 250 nebo 300 dílů hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Je žádoucí, aby v aplikacích vyžadujících elastické vlastnosti TPV, byly veškeré polyolefiny (polyolefin s nízkým modulem v ohybu, funkcionalizovaný polyolefin a případně druhý polyolefin) přítomny v množství od asi 20 do asi 450 hmotnostních dílů

na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Pro účely této přihlášky zahrnuje kategorie semikrystalických polyolefinů polyolefiny s nejméně 26,5 % krystalinity. Funkcionalizovaný polyolefin a kterýkoliv další semikrystalické polyolefiny se zahrnují do výpočtů pro veškeré semikrystalické polyolefiny za předpokladu, že mají krystalinitu nejméně 26,5 %. Nezahrnují se tedy kaučuky jako například kaučuk EPDM, který je sice polyolefin, ale všeobecně se definuje jako amorfní nebo v zásadě nekrytalický.

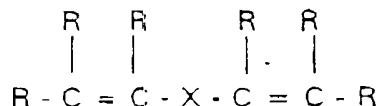
Kaučuková složka může být kterýkoliv kaučuk vhodný pro použití v termoplastickém vulkanizátu. Tyto kaučuky zahrnují ethylenpropylenový kaučuk (EPDM) (například kopolymer dvou nebo více α -monoolefinů v hmotnostním poměru 25 : 75 až 75 : 25 [použije-li se tři nebo více monoolefinů, tak dva musí být v množství nejméně 25 % hmotnostních celku] při 0,2 až 10 % hmotn. opakujících se konstitučních jednotek z polyenu s 5 až 15 uhlíkovými atomy vztaženo na hmotnost EPDM); dále různé kopolymery isobutylenu jako jsou kopolymery butylkaučuku s isobutylenem a p-methylstyrenem, kopolymery butylkaučuku s isobutylenem a diem (včetně bromovaných a chlorovaných verzí) a kopolymery nebo terpolymery isobutylenu s divinylovými aromatickými monomery; přírodní kaučuk; homopolymery konjugovaných dienu se 4 až 8 uhlíkovými atomy, případně obsahujícími halogeny, jako je polybutadien, syntetický isoprenový a chloroprenový kaučuk; nebo kopolymery s nejméně 50 % hmotn. opakujících se jednotek z uvedených konjugovaných dienu, jako je styrenbutadienový kaučuk a/nebo nitrilový kaučuk; a jejich kombinace.

I když výše uvedený popis zpravidla odpovídá kaučukům v termoplastických vulkanizátech, v některých provedeních aplikujících vulkanizaci hydrosilylací se dává přednost

kaučukům uvedeným níže. Vulkanizace hydrosilylací se popisuje v patentech US 4 803 244 a 5 672 660, jež jsou zde zahrnuty ve formě odkazu. Za výhodné kaučuky se považují kaučuky s reziduálními bočními nenasycenými dvojnými vazbami mezi dvěma uhlíky na základním polymerním řetězci bez sterických zábran při reakci s hydrosilylačním vulkanizačním činidlem. Výhodné kaučuky s podobnými vazbami bez sterických zábran rychle reagují při nízkých koncentracích hydrosilylačního vulkanizačního činidla a nízké koncentraci katalyzátoru.

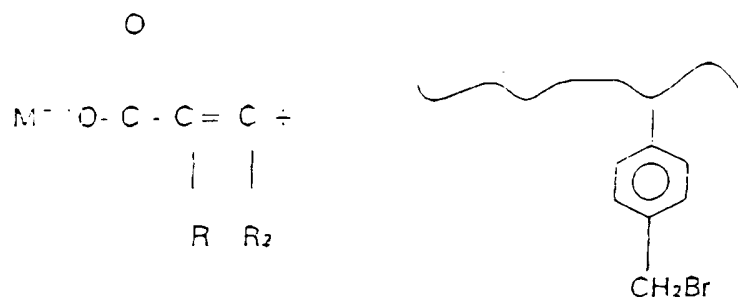
Výhodné kaučuky pro vulkanizaci hydrosilylací zahrnují kaučuky ze dvou nebo více α -monoolefinů, kopolymerizovaných s polyenem, obvykle s nekonjugovaným dienem jako je kaučuk EPDM popsán výše. Použitelné polyeny zahrnují 5-ethyliden-2-norbornen (ENB), 1,4-hexadien (HD), 5-methylen-2-norbornen (MNB), 1,6-oktadien, 5-methyl-1,4-hexadien, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien, 1,3-cyklopentadien, 1,4-cyklohexadien, dicyklopentadien (DCPD), 5-vinyl-2-norbornen (VNB) a pod., nebo jejich kombinace. Preferovaným polyenem pro vulkanizaci hydrosilylací je mezi EPDM 5-vinyl-2-norbornen (VNB).

Jiným výhodným kaučukem pro vulkanizaci hydrosilylací je kopolymer nebo terpolymer isobutylenu a aromatických divinylových sloučenin. Tyto polymery se popisují v patentech US 4 916 180 a 2 671 774 zde zahrnutých ve formě odkazu. Je výhodné, když tyto polymery obsahují od asi 94 do asi 99 nebo 99,5 hmotnostních procent opakujících se jednotek isobutylenu, od asi 0 nebo 0,5 do asi 3 nebo 5 hmotnostních procent opakujících se jednotek konjugovaného dienu a od asi 0,5 do asi 3 nebo 5 hmotnostních procent opakujících se jednotek z aromatického divinylového monomeru vzorce

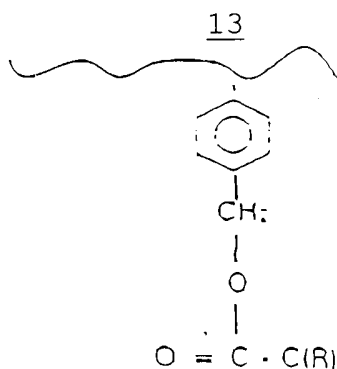


kde X je aromatická (arylová) nebo alkylem substituovaná aromatická skupina a všechny R mohou být buď tytéž nebo rozdílné a zvolí se mezi vodíkem a alkylem C₁₋₅. Preferovaným příkladem výše uvedeného aromatického monomeru s divinylovou skupinou je divinylbenzen.

Dalším výhodným kaučukem je kopolymer isobutylenu a p-methylstyrenu funkcionizovaný po polymeraci, nesoucí halogen na p-methylové skupině a následně funkcionizovaný náhradou halogenu akrylovou nebo alkylakrylovou skupinou. Tento typ substituční přípravy se pro případ kopolymerů isobutylenu a p-methylstyrenu popisuje v patentu US 5 162 445, který je zde zahrnut ve formě odkazu. Tato adice akrylové nebo alkylakrylové skupiny je v oboru dobře známa a zahrnuje reakci



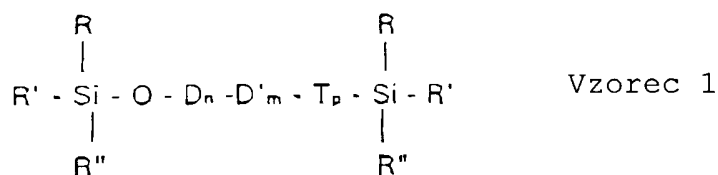
kde M⁺ je kovový iont jako například Na⁺ nebo K⁺ a Br je brom jako příklad halogenu, zbytek isobutylen-p-methylstyrenu představuje pokroucená čára a každá skupina R je nezávisle H nebo alkyl nebo alkylen s 1 až 4 uhlíkovými atomy. Produktem je



03.09.01

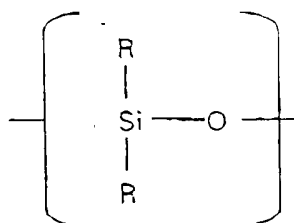
Tvrdidlo nebo vulkanizační činidlo pro kaučuk může být jakýkoliv systém běžně používaný pro termoplastické vulkanizáty. Zahrnuje peroxid, azid, síru, fenolickou pryskyřici a činidla pro urychlenou vulkanizaci na bázi síry. Jako urychlovače je možno užít kombinaci maleinimidu a disulfidu. Jiná vulkanizační činidla jako například činidla pro butylkaučuk zahrnují vulkanizační systémy na bázi síry, fenolické pryskyřice, oxidů kovů, p-chinondioximu nebo bis-maleinimidu. Halogenované butylkaučuky se mohou vulkanizovat pomocí oxidu zinečnatého. Tvrdidla a vulkanizační činidla pro vulkanizaci kaučuku se používají v obvyklých množstvích odvozených od hmotnosti kaučukové složky.

Alternativně může vulkanizační systém obsahovat systém vulkanizace hydrosilylací jaký například popisují patenty US 4 803 244 a 5 672 660, zde zahrnuté ve formě odkazů. Výhodné sloučeniny na bázi hydridu křemíku (hydrosilylační vulkanizační činidla) zahrnují sloučeniny vzorce

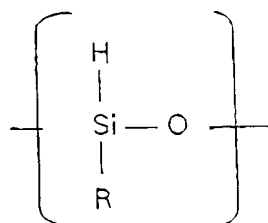


kde se všechny skupiny R nezávisle zvolí ze skupiny sestávající z alkylů obsahujících 1 až 20 uhlíkových atomů, cykloalkylů obsahujících 4 až 12 uhlíkových atomů a arylů. Ve vzorci 1 je výhodné, aby se každá skupina R zvolila ze skupiny sestávající z alkylů obsahujících 1 až 6 uhlíkových atomů. Ještě výhodnější je když R = methyl, R' představuje vodíkový atom, alkyl nebo alkoxykupina s 1 až asi 24 uhlíkových atomů. R'' představuje R nebo vodíkový atom.

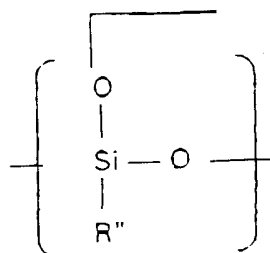
D představuje skupina



D' představuje skupina



T představuje skupina



m je celé číslo s hodnotou v rozmezí 1 až 50, n je celé číslo s hodnotou v rozmezí 1 až 50 a p je celé číslo s

hodnotou v rozmezí od 0 do 6.

Zvláště výhodné polyorganosiloxany jsou takové, ve kterých se křemíkový atom silikonhydridové skupiny váže na heteroatomy nebo atomy s volným párem elektronů. Výhodné polyorganosiloxany se též mohou substituovat vhodnými skupinami umožňujícími rozpouštění v reakčním médiu. Jeden typ této funkcionalizace popisuje patent US 4 046 930 popisující alkylaci polyorganosiloxanů. Hmotnostní procentuální podíl alkylace se musí omezit na úroveň umožňující přiměřenou reakční rychlost při minimálních sterických zábranách.

Množství silikonhydridové sloučeniny použitelné ve způsobu podle vynálezu může být v rozmezí od asi 0,1 do asi 10,0 molárních ekvivalentů SiH na mol dvojné vazby mezi uhlíky v kaučuku a je výhodné, když je v rozmezí od asi 0,5 do asi 5,0 molárních ekvivalentů SiH na dvojnou vazbu mezi uhlíky v kaučukové složce termoplastického elastomeru.

Obecně se uznává, že se může použít kteréhokoliv hydrosilylačního katalyzátoru nebo prekurzoru katalyzátoru schopného vytvořit katalyzátor in situ, který katalyzuje hydrosilylační reakci s vazbami uhlík-uhlík kaučuku. Takové katalyzátory obsahují přechodné kovy skupiny VIII jako je palladium, rhodium, platina a podobně včetně komplexů těchto kovů. Jako použitelný katalyzátor se popisuje kyselina chloroplaticitá v patentu US 4 803 244 a v evropské přihlášce 651 009, která rovněž uvádí, že se tento katalyzátor může použít při koncentracích 5 až 10 000 dílů na milion hmotnostních dílů kaučuku a 100 až 200 000 dílů na milion hmotnostních dílů kaučuku.

Je možno užít i podstatně nižších koncentrací platinového katalyzátoru, přičemž se zlepší jak reakční rychlost, tak účinnost vulkanizace. Koncentrace katalyzátoru

v rozmezí od asi 0,01 do asi 20, 40 nebo 50 hmotnostních dílů kaučuku (vyjádřeno jako kovová platina) na milion hmotnostních dílů jsou vůči kaučuku obsahujícímu dienové skupiny a nenasycené vazby uhlík-uhlík převážně bez sterických zábran účinné a vedou k rychlému a úplnému vytvrzení kaučuku při dynamické vulkanizaci směsi termoplastické pryskyřice a kaučuku. Zvláště výhodné jsou koncentrace katalyzátoru od asi 0,1 do asi 4 nebo 40 hmotnostních ppm (v přepočtu na kovovou platinu) vztaženo na hmotnost kaučuku.

Katalyzátory obsahující platinu použitelné v tomto vynálezu se popisují například v patentech US 4 578 497, 3 220 972 a 2 823 218, jež jsou zde zahrnuty ve formě odkazu. Tyto katalyzátory zahrnují kyselinu chloroplastičitou se symdivinyltetramethyldisiloxanem, dichloro-bis(trifenylfosfin)platinu (II), cis-dichloro-bis(acetonitril)platinu(II), dikarbonyldichloroplatinu (II), chlorid a oxid platiny. Zvláště výhodné jsou komplexy s kovovou platinou s nulovým mocenstvím jako Karstedtovy katalyzátory.

V zájmu co nejvyšší účinnosti katalyzátoru v prostředí dynamické vulkanizace je důležité, aby byl inherentně tepelně stabilní nebo aby se jeho aktivita inhibovala a tím se předešlo příliš rychlé reakci nebo rozkladu katalyzátoru. Inhibitory katalyzátoru vhodné pro stabilizaci platinového katalyzátoru při vysokých teplotách zahrnují 1,3,5,7-tetravinyltetramethylcyklotetrasiloxan a jeho vyšší analogy jako je vinylový cyklický pentamer. Rovněž jsou však použitelné jiné olefiny stabilní nad 165 °C. Zahrnují maleáty, fumaráty a cyklický pentamer. Při realizaci vynálezu se též považuje za zvlášť výhodné použít katalyzátor, který zůstává rozpustný v reakčním médiu.

Termoplastický elastomer může obsahovat běžná aditiva, jež je možno přidat do kompozice ve stadiu termoplastické pryskyřice, kaučuku nebo směsi před, během nebo po vulkanizaci. Příklady takových přísad představují antioxidanty, pomocné zpracovatelské prostředky, výztužná nebo nevýztužná plniva, pigmenty, vosky, oleje pro zpracování kaučuku, nastavovací oleje, antiadhezní činidla, antistatická činidla, stabilizátory proti UV světlu, změkčovadla (včetně esterů), zpěňovadla, zhašedla a ostatní pomocné zpracovatelské prostředky běžné při sestavování kaučukových směsí. Tyto přísady mohou představovat od asi 1 do asi 300 procent hmotnostních z hmotnosti veškerých polyolefinů a kaučuku v konečném produktovém termoplastickém elastomeru. Použitelná plnidla a nastavovadla zahrnují běžné anorganické sloučeniny jako uhličitán vápenatý, hlinky, mastek, oxid titaničitý, karbonovou čern a podobně. Oleje pro zpracování kaučuku jsou obvykle parafinické, naftenické nebo aromatické oleje odvozené od ropných frakcí. Typ oleje bývá ten, který se obvykle používá pro daný kaučuk nebo kaučuky přítomné v kompozici a množství zpracovatelského oleje v poměru k veškerému kaučuku může být v rozmezí od 0 nebo 50 do několika stovek hmotnostních dílů na sto hmotnostních dílů kaučuku. Pro aktivitu katalyzátoru je důležité, aby oleje a další přísady neobsahovaly sloučeniny snižující aktivitu katalyzátoru, nebo jen jejich nepatrné množství. Tyto sloučeniny zahrnují fosfiny, aminy, sirníky nebo jiné sloučeniny, jež je možno označit za Lewisovy báze.

Kaučuková složka termoplastických elastomerů je zpravidla v podobě malých částic řádu mikrometrů uvnitř kontinuální matrice termoplastické pryskyřice, ačkoliv v závislosti na množství kaučuku v poměru k plastu a stupni vulkanizace kaučuku je možná i morfologie vzájemně se

prolínajících spojitých prostředí nebo fázová inverze. Je žádoucí, aby kaučuk byl alespoň zčásti vulkanizován a je výhodné, když je vulkanizován zcela nebo plně. Kaučuk se přednostně vulkanizuje dynamickou vulkanizací. V této specifikaci i nárocích znamená termín "dynamická vulkanizace" vulkanizaci nebo způsob tvrzení směsí kaučuku a termoplastické pryskyřice, při němž se kaučuk vulkanizuje v podmínkách smykového napětí při teplotě tečení směsi. Takto se kaučuk zároveň vulkanizuje i disperguje v podobě jemných částic v matrici termoplastické pryskyřice, i když jak výše uvedeno, jsou možné i jiné morfologie. Dynamická vulkanizace se provádí mícháním složek termoplastického elastomeru za zvýšených teplot v konvenčních mísících zařízeních jako jsou víceválcové mlýny, míchadla Banbury, míchadla Brabender, kontinuální míchadla, míchací vytlačovací stroje a podobně. Zpravidla se po dosažení dostatečně homogenní směsi dvou fází přidávají vulkanizační činidla. Míchání probíhá do dosažení maximálního krouťícího momentu. Potom míchání pokračuje ještě jednu nebo dvě minuty. Typickou charakteristikou dynamicky vytvrzené kompozice je, že bez ohledu na to, jestli je kaučuk vytvrzen zcela nebo částečně, kompozici je možno zpracovávat a přepracovávat běžnými způsoby zpracování plastů jako je vytlačování, vstřikování, tvarování a lisování. Odpad a odpařená frakce se může využít a znovu zpracovat.

Je výhodné připravit dynamický vulkanizát podle výše uvedeného popisu za použití peroxidu, síry a fenolických vulkanizačních činidel. Peroxidická vulkanizační činidla mohou způsobit štěpení řetězce polyolefinů. Funkcionalizovaný polyolefin se zpravidla, ale ne nutně, přidává po vytvrzení kaučukové fáze, aby se předešlo chemické interakci mezi vulkanizačním činidlem a funkčními

skupinami funkcionalizovaného polyolefinu. K přidání funkcionalizovaného polyolefinu může dojít v témže zařízení nebo části zařízení, na němž se připravil termoplastický vulkanizát. Polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v chybu se může přidat v kterémkoliv stádiu výroby, například před nebo po vytvrzení kaučukové fáze. Komerční termoplastické vulkanizáty se mohou zpracovat na termoplastické vulkanizáty s vynikající adhezí k textilním vláknům přidáním vhodných množství funkcionalizovaného polyolefinu a polyolefinu s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v chybu během míchání taveniny.

Protože systém vulkanizace hydrosilylací prakticky nereaguje s polyolefinem funkcionalizovaným anhydridem kyseliny maleinové, je možno funkcionalizovaný polyolefin přidávat před stupněm vulkanizace (tvrzení) a tím vyloučit stupeň jeho přidání po vulkanizaci.

Polární polymer může představovat kterýkoliv polymer polárnější než polyolefiny. Polární polymer může být lisovaný nebo tvářený výrobek, na který se použije termoplastický povlak, nebo může být ve formě fólie nebo vláken. Je žádoucí, aby polární polymer a vláknitá nebo vrstvená výztuž byly z jakéhokoli materiálu s vysokým modulem tažnosti (například nad 897 MPa (130 000 psi), výhodněji nad 1 242 MPa (180 000 psi) který se případně může tvarovat jako vlákna nebo fólie. Příklady představují polyestery, polyamidy, skleněná vlákna, přírodní vlákna například celulózová a podobně. Vlákna mohou být tkaná, netkaná, provázaná, ve formě příze a podobně. Kromě toho je možno použít polyolefinových polymerů pro výrobu vláken, nebo směsi polyolefinů a polární polymery mohou tvořit vlákna, nebo lze použít směsi polyolefinových vláken a vláken z polárních polymerů.

Termoplastické lepidlo nebo termoplastický vulkanizát

podle této přihlášky rovněž dobře přilne ke kovovým substrátům. Proto jich lze použít jako povlaků na kovové díly, plechy nebo vlákna (dráty) nebo jako lisované nebo tvářené díly obsahující kov v podobě plechu nebo drátu, který je součástí lisovaného nebo tvářeného výrobku nebo je k němu přilepen. Příklady výrobků vytvořených z těchto termoplastických vulkanizátů zahrnují svrchní vrstvy hydraulických hadic, vnitřní a svrchní vrstvy hasičských hadic, dopravníkových pásů, střech a podobně.

Příklady provedení vynálezu

Výsledky shrnuté v tabulkách II-VI se připravily smíšením přidaných složek v tavenině na připravený termoplastický vulkanizát popsaný v tabulce I. Produktem popsaným v tabulce VII bylo jednoduché termoplastické lepidlo vzniklé tavením polyolefinu a funkcionalizovaného polyolefinu. Kompozice v tabulkách VIII a IX se připravily přidávkou funkcionalizovaného polyolefinu před katalyzovanou vulkanizací pomocí hydrosilylačního vulkanizačního činidla.

Tabulka I představuje formulaci generického termoplastického vulkanizátu. Termoplastický vulkanizát se připraví běžným způsobem popsaným v patentu US 4 130 535.

TABULKA I
Termoplastický vulkanizát

	hmotnostní díly	% hmotnostní
Kaučuk EPDM	100	30,7
Polypropylen	41	12,6
Chlorid cínatý	1,3	0,4
Olej jako extender	130	39,9
Hlinka	42	12,9
Oxid zinečnatý	2,0	0,6
Fenolická pryskyřice	4,5	1,4
Vosk	5,0	1,5
Celkem	325,8	100

K termoplastickému vulkanizátu připravenému podle předpisu v tabulce I se přidaly různé komerčně dostupné funkcionalizované polyolefiny. Příklady se připravily lisováním směsi funkcionalizovaného polyolefinu a termoplastického vulkanizátu na směsný substrát vláken z nylonu 6,6 a polyesteru při 218 °C (425 °F) během 5 minut z patnáctiminutového cyklu.

TABULKA II

Pevnost při odtrhování ve směru 180° proti koncentracím tří různých funkcionalizovaných olefinů

Díly funkcionalizovaného polyolefinu*	Fusabond TM PMD-353D, pli	Polybond 300 TM , pli	Bynel TM 4 1E558, pli
32,6	8	-	-
48,9	13	9	-
61,4	12	8	6
81,5	17	-	-
97,7	15	14	9
130,3	-	-	13

* hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku EPDM;
pli znamená libry na lineární palec šířky

TABULKA III

Pevnost při odtrhování ve směru 90 ° proti koncentraci tří různých funkcionalizovaných olefinů

Díly funkc. polyolefinu*	Fusabond [®] PMD-353D pli	Polybond TM 3000 pli	Bynel TM 41E558 pli	Exxelor TM NDEX 94-6 pli
32,6	6,5	9	-	-
48,9	11	8	-	6
65,2	11	9	7	12
81,5	26	11	-	11
97,7	36	11	9	-
130,3	-	-	18	-

* hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku EPDM

Jak je zřejmé z tabulek II a III, Fusabond® PMD-353D přináší větší zvýšení adheze než ostatní tři funkcionalizované polyolefiny, zvláště když má vzorek dosáhnout adheze nad 10 nebo 12 pli (pounds per linear inch - liber na lineární palec). Fusabond® PMD-353D je nahodilý kopolymer polypropylenu funkcionalizovaného anhydridem kyseliny maleinové, podle údajů výrobce (Dupont Canada, Inc.) roubovaný množstvím 1,5 % hmotnostních maleinanhydridu.

Tabulky IV a V se připravily pro stanovení účinku různých funkcionalizovaných polyolefinů na kritické vlastnosti jako je tvrdost Shore A, poměrné prodloužení při přetržení podle ASTM D2240 a 100% modul.

TABULKA IV

Tvrdost Shore A proti koncentraci čtyř funkcionalizovaných polyolefinů

Díly funkc. polyolefinu*	Fusabond® PMD-353D	Polybond™ 3000	Bynel™ 41E558	Exxelor™ NDEX 94-6
32,6	71	78	-	-
48,9	73	83	-	82
65,2	81	86	72	86
81,5	87	90	-	89
97,7	88	93	76	-
130,3	-	-	80	-

* hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku EPDM

TABULKA V

Poměrné prodloužení při přetržení (%) proti koncentraci čtyř funkcionalizovaných polyolefinů

Díly funkc. polyolefinu*	Fusabond® PMD-353D	Polybond™ 3000	Bynel™ 4 1E558	Exxelor™ NDEX 94-6
32,6	320	325	-	-
48,9	315	380	-	375
65,2	380	400	460	380
81,5	355	250	-	300
97,7	430	120	480	-
130,3	-	-	580	-

* hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku EPDM

TABULKA VI

100% modul proti koncentraci čtyř funkcionalizovaných polyolefinů

Díly funkc. polyolefinu*	Fusabond® PMD-353D MPa (psi)	Polybond™ 3000 MPa (psi)	Bynel™ 41E558 MPa (psi)	Exxelor™ NDEX 94-6 MPa (psi)
32,6	4,3 (620)	4,49 (650)	-	-
48,9	4,8 (700)	5,5 (800)	-	5,8 (750)
65,2	5,45 (790)	6,6 (960)	3,45 (500)	6,1 (880)
81,5	6,3 (910)	7,6 (1100)	-	6,5 (940)
97,7	6,96 (1010)	8,56 (1240)	3,8 (550)	-
130,3	-	-	4,1 (600)	-

* hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku EPDM

Požadovala se hodnota adheze nejméně 12 pli při minimálních změnách tvrdosti Shore A, pevnosti v tahu a 100% modulu. Výhodným funkcionalizovaným polyolefinem byl Fusabond® PMD 353D umožňující, aby kompozice dosáhly 12 pli při pouhých 48,9 nebo 65,2 hmotnostních dílech Fusabonu® na 100 dílů hmotnostních kaučuku, jak je vidno v tabulkách II a

III. Další nejlépe funkcionalizovaný polyolefin byl Polybond® 3000, isotaktický polypropylen modifikovaný 1,0 až 1,5 % kyseliny maleinové, který se používal v 65,2 nebo 81,5 dílech hmotnostních, měl-li dosáhnout adheze 12 pli. Jiné funkcionalizované polyolefiny byly méně účinné.

Jak je zřejmé z tabulek IV a VI, všechny funkcionalizované polyolefiny zvyšovaly tvrdost Shore A a 100% modul vzorků, Exxellor™ NDEX 94-6 však v těchto testech projevil menší účinek než jiné materiály. Poměrné prodloužení při přetržení (Tabulka V) se měnilo s množstvím funkcionalizovaného polyolefinu.

Skutečnost, že se Fusabond® PMD353D může použít v menším množství a stále vykazuje hodnotu adheze 12 pli znamená, že je výhodným funkcionalizovaným polyolefinem. Příspěvek materiálu Bynel® k tvrdosti byl menší vlivem základního polyethylenového řetězce. Systémy Exxellor™ a Polybond® se při vyšších zátěžích stávaly křehčími jak je zřejmé z jejich nižšího poměrného prodloužení při přetržení při vyšších zátěžích.

I když vylisované vzorky mohou vyhovět požadavku na hodnotu adheze 12 pli, lisování nemůže konkurovat vytlačování (fólií ani příčnou hlavou) dostatečně, aby mělo tytéž hodnoty adheze jako komerční výroba hadic vyztužených vlákny. Vytlačování je typickým způsobem při průmyslové výrobě hadic. Když se vzorky s podílem 48,9 hmotnostních dílů materiálu Fusabond® z předešlých tabulek zpracovaly extruzí na díly, hodnoty adheze klesly z hodnot kolem 10 nebo 13 pli (tabulky II a III) na 6 pli.

Řada polypropylenů se formulovala jako termoplastické lepidlo s materiálem Fusabond® P-353MD pro zjištění, zda by bylo možno adhezi dále zvyšovat modifikováním polypropylenů. Index toku taveniny (v g/10 min) a pevnost při odtrhování různých polypropylenových směsí uvádí tabulka VII, níže

protože se původně předpokládalo, že polyethyleny s vyšším indexem toku taveniny budou lépe lnout k textilním vláknům díky vyššímu indexu toku a lepšímu smáčení.

TABULKA VII

Index toku taveniny různých polypropylenů a pevnost při odtrhování jejich směsí 85:15 s materiálem Fusabond®

	Index toku taveniny	Pevnost při odtrhování směsí
Equistar 51307A	1	12
Rexflex W105	2	18
PD9272	3	18
Esc 7032 (IMPact PP)	4,5	12
Fina 94-21 (Random PP)	5	23
Reflex W107	10	17
Reflex W101	14	50
FP200	20	20
Adflex KS357P	25	48
FP300	30	24

Polymerní směsi na základě materiálu Reflex® W101 od firmy Huntsman a Adflex® KS357P od firmy Montell vykazovaly dramaticky lepší adhezi ke tkanině z nylonu 6/6 ve srovnání s jinou polypropylenovou směsí. Vzorky se připravily lisováním po dobu 5 minut při 218 °C (425 °F) a patnáctiminutovém cyklu. Kupodivu se nenalezla korelace mezi tokem taveniny a adhezí. Dva lepší polypropyleny se odlišily od ostatních na základě nízké krystalinity a nižšího modulu v ohybu. Krystalinita materiálu Reflex® W101 byla 12-18 a krystalinita Adflex® KS357P byla 15-20 % hmotnostních. Modul v ohybu (tangenta) materiálu Reflex® W101 byl 55,2-103,5 MPa (8 000-15 000 psi) a modul v ohybu (tangenta) Adflex® KS357P byl 69-117,3 MPa (10 000-17 000 psi).

Následující tabulka VIII ilustruje dva termoplastické vulkanizáty (jeden s tvrdostí Shore A 65 a druhý s hodnotou 85) mající vynikající adhezi k textilním vláknům. Kaučuk EPDM je Exxor VX 1696 obsahující přibližně 0,7 % hmotn. 5-vinyl-2-norbornenu jako dienovou složku. První polypropylen (PP) je Reflex® W101 od firmy Huntsman. Je to polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu. Druhý PP je běžný polypropylen s indexem toku taveniny 5,0. Fusabond® je, jak výše popsáno, funkcionalizovaný polyolefin. Silikonhydrid 2-2822 je hydrosilylační vulkanizační činidlo od firmy Dow Corning. Platinový katalyzátor je PC 085 od firmy United Chemicals Technology. Roztok platinového katalyzátoru představuje jen 1,1 % hmotn. v oleji a jen 2 % hmotnostní katalyzátoru připadají na Pt. Proto se množství katalyzátoru ve směsi specifikuje jako 11 ppm kovu Pt.

TABULKA VIII
TPV CC8E3068 a CC8E3085

	Shore A 65		Shore A 85	
Schopné vazby na tkaniny	CC8E3068		CC8E3085	
Příklady TPV	W8F800-01		W8F801-01	
	díly	% hmotn.	díly	% hmotn.
Kaučuk EPDM *	200	49,0	200	41,4
První PP Reflex®	60,1	14,7	73,7	15,3
Druhý PP	32,0	7,9	98,1	20,3
Fusabond® PMD 353-D	61,1	15,0	73,7	15,3
Hlinka	6	1,5	30,5	6,3
Olej, Sunpar LW 150 M	41,1	10,2	0	0,0
Hydrid křemíku 2-2822	2	0,5	2	0,4
Roztok katalyzátoru Pt	5	1,2	5	1,0
Celkem	407,7	100,0	482,9	100,0

*Kaučuk EPDM v této tabulce představovalo 100 g kaučuku a 100 g oleje.

Tyto dva materiály se sestavovaly jednostupňovým zpracováním na 53 mm dvojchodém šnekovém vytlačovacím stroji. Jdnostupňové zpracování znamená, že se funkconalizovaný polyolefin přidal a smísil s ostatními složkami před síťováním. Tyto dva materiály vykazaly vynikající adhezi jak k neupravenému nylonu 6/6, tak k vláknům z polyesterové tkaniny. Formulace 3068 vykazala pevnost při odtrhování 27 pli k polyesterovým vláknům 28 pli k vláknům nylonu 6/6. Formulace 3085 vykazala pevnost při odtrhování 35 pli k polyesterovým vláknům a 24 pli k vláknům z nylonu 6/6.

Jiná formulace TPV 13067-10 v tabulce IX dole s tvrdostí Shore A 65 se připravila dvojchodým šnekovým vytlačovacím strojem a přídavkem funkcionalizovaného polyolefinu při druhém průchodu po vytvrzení kaučuku. V TPV byl již obsažen polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v chybu. Vylisované vzorky tohoto materiálu měly adhezi 18 pli k polyesterovému vláknu a 22 pli k vláknu nylonu 6/6. Potom se materiály vytlačily s nylonem 6/6 při použití vytlačovacího stroje s příčnou hlavou. Vytlačený vzorek měl hodnotu adheze k nylonu 6/6 25 pli, což značně překračuje minimálních 12 pli adheze vyžadovaných průmyslem výroby hadic, což potvrdily nepochybné laboratorní výsledky adheze 22 pli k nylonu 66 s použitím lisování.

TABULKA IX
Formulace TPV 13067-10

Přísada	Chemická charakteristika, funkce	% hmotn.
Exxon VX 1696	Kaučuk EPDM (VNB)	48,7
Rexene W-101	Polyolefin s nízkou viskozitou a nízkým modulem	14,6
Fina EOD 94-21	Nahodilý kopolymer (vysoký obsah ethylenu)	7,8
Fusabond PMD 353D	Ataktický PP modifikovaný maleinanhydridem	15
Fluid 2-2822	Vulkanizační činidlo SiH	0,5
Sunpar LW 150M	Olej	1,2
PC 085	Katalyzátor	0,0012
Irganox B215	Stabilizátor AO	0,17
Kemamide	Procesní pomocný prostředek	0,44
Sunpar LW 150 M	Olej	7,3
Uhličitan hořečnatý	Dispergační prostředek	1,4

Tabulka X ilustruje dva termoplastické elastomery na bázi butylkaučuku, přičemž se butylkaučuk tvrdil vulkanizací hydrosilylací. Materiál Bayer XL 1000 se považuje za terpolymer isobutylenu, isoprenu a divinylbenzenu, přičemž isobutylene představuje podíl kolem 95 % nebo více a další dva monomery pouze dodávají vulkanizační centra. Rexene W101 a Fusabond PMD 353D se k butylkaučuku mohou přidat před vulkanizací butylkaučuku, protože interakce mezi činidlem pro hydrosilylační vulkanizaci a funkcionalizovaným polyolefinem (Fusabond PMD 353D) je malá.

TABULKA X

Formulace na bázi butylkaučuku schopné vazby na tkaniny

Surovina	13080-05	13080-06
	Hladina (dsk)	Hladina (dsk)
Butylkaučuk Bayer XL 10000	100	100
Hlinka	5,98	6,04
Fina 94-21 (PP)	31,96	85,20
Reflex W101	66,18	63,90
Fusabond PMD353D	54,90	63,90
SiH	2,01	1,99
Katalyzátor Pt	5,00	5,00
Olej Sunpar 150 č. 1	63,38	64,47
Olej Sunpar 150 č. 2	36,60	35,50
Celkem	366,01	426
Vlastnosti		
UTS MPa (psi)	5,3 (764)	7 (1016)
Prodloužení (%)	402	445
Modul 100%	462	633
Tvrdost (Shore A)	69	80
Ustrnutí v tahu	23	30
Adheze 82 °C (180 °F) (pli)		
Vlákno nylon 6,6	28	39
Polyesterové vlákno	31	34

Tabulka XI níže ukazuje termoplastický vulkanizát podle tohoto popisu, který se tvrdil peroxidem (VulKup 40%) a potom smísil s materiálem Reflex W101 (polyolefin s nízkým modulem v chybu) a materiálem Fusabondem PMD 353D (polyolefin funkcionalizovaný maleinanhydridem). Výsledný produkt měl vynikající adhezi k nylonu 6,6 a polyesterovým vláknům.

TABULKA XI

Formulace schopné vazby s textilem, tvrzené peroxidem

Surovina	13082-10
	Hladina (dsk)
MDV95-1-2	140
Equistar 51507A (isotaktický PP)	42
Bílý olej	35
Stanwhite 500 (CaCO ₃)	42
TAC, triallylkyanurát 50%	3,3
Vulkup 40 KE (40% akt.) bis-(terc.butyl)diisopropylbenzen	1,6
Peflex W101	56,55
Fusabond PMD 353D	56,55
Celkem	377
Adheze (180) (pli)	
Vlákno nylonové 6,6	23
Polyesterové vlákno	22

MDV 95-1-2 tvoří 1000 dílů kaučuku EPDM s 3 % VNB a 40 díly hmotnostními oleje.

Kompozice termoplastického vulkanizátu podle tohoto popisu jsou použitelné jako matricové materiály pro řadu vláken nebo kovem vyztužených materiálů jako jsou hadice, trubky, vlákna vyztužené fólie nebo membrány, dopravníkové pásy, výrobky vyztužené kovovými vlákny (dráty), kompozity kaučuk-kov a podobně. Směsi polyolefinu s nízkým modulem v ohybu a functionalizovaným polyolefinem jsou použitelné jako termoplasty s vynikající adhezí k výliskům, textilním vláknům a/nebo kovům, nebo jako lepidla, buď samotná nebo pro spoje termoplastických vulkanizátů s vlákny nebo fóliemi s vysokým modulem.

V souladu s patentovým zákonem se popsaly nejlepší způsoby a výhodná provedení, není jimi však omezen rozsah vynálezu, spíše jej určuje rozsah připojených nároků.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Termoplastický elastomer vykazující adhezi ke kovům, tvarovaným polárním polymerům a textilním vláknům, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje:

- a) dynamicky vulkanizovaný kaučuk,
 - b) od asi 20 do asi 400 dílů prvního polyolefinu s krystalinitou od asi 10 do asi 26,5 % hmotnostních a modulem v chybu (tangencí) od asi 34,5 MPa (5000 psi) do asi 138 MPa (20 000 psi) a
 - c) od asi 10 do asi 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž jsou uvedené polární funkční skupiny přítomny v množství od asi 0,5 do asi 3,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních skupin uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového polymeru a
- uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 hmotnostních dílů vulkanizovaného kaučuku.

2. Termoplastický elastomer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rovněž obsahuje semikrystalický polyolefin s modulem v ohybu (tangencí) nejméně 310 MPa (45 000 psi).

3. Termoplastický elastomer podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu představuje od asi 15 do asi 85 dílů hmotnostních na 100 hmotnostních dílů veškerých semikrystalických polyolefinů a že uvedený funkcionalizovaný polyolefin představuje od asi 10 do asi 60 hmotnostních dílů na 100 dílů polyolefinů.

4. Termoplastický elastomer podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedené polární funkční skupiny jsou přítomny v množství od asi 1 do asi 2,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních jednotek uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu.

5. Termoplastický elastomer podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedené doplňkové polární skupiny vznikají roubováním maleinanhydridu na základní polyolefinový řetězec nebo na hydrogenovaný polydienový blok.

6. Termoplastický elastomer podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedený vulkanizovaný kaučuk zahrnuje kaučuk EPDM nebo polymer vzniklý polymerací isobutylenu nebo nejméně jednoho dalšího monomeru, nebo jejich kombinací.

7. Termoplastický elastomer podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedený vulkanizovaný kaučuk zahrnuje přírodní kaučuk, homopolymer konjugovaného dienu nebo kopolymer s nejméně 50 hmotnostními procenty opakujících se konstitučních jednotek z konjugovaného dienu, nebo jejich kombinace.

8. Termoplastický elastomer vykazující adhezi ke kovu, tvářeným polárním polymerům a textilním vláknům, přičemž uvedený termoplastický elastomer zahrnuje

- a) dynamicky vulkanizovaný kaučuk,
- b) od asi 5 do asi 200 dílů prvního polyolefinu s nejméně 80 molárními procenty opakujících se jednotek z jediného monoolefinového monomeru a méně než 10 hmotnostními procenty krystalinity a

c) od asi 10 do asi 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž jsou uvedené polární funkční skupiny přítomny v množství od asi 0,5 do asi 3,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních jednotek uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového kopolymeru a uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 hmotnostních dílů vulkanizovaného kaučuku.

9. Termoplastický elastomer podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rovněž obsahuje semikrystalický polyolefin s modulem v ohybu (tangentou) nejméně 310 MPa (45 000 psi).

10. Kompozitní výrobek z termoplastického vulkanizátu a polárního polymeru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

a) polární polymer nebo kov s modulem tažnosti nejméně 897 MPa (130 000 psi), který je ve formě tvarovaného výrobku, desky nebo vláken a

b) termoplastický vulkanizát obsahující

1) vulkanizovaný kaučuk

2) od 10 do asi 400 hmotnostních dílů prvního polyolefinu s modulem v ohybu od asi 34,5 MPa (5 000 psi) do asi 138 MPa (20 000 psi) a s krystalinitou od asi 10 do asi 26,5 % hmotnostních a

3) od asi 10 do asi 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž uvedené polární funkční skupiny jsou přítomny v množství od asi 0,5 do asi 3,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních skupin uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený

funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového kopolymeru,

příčemž uvedený vulkanizovaný kaučuk, uvedený funkcionalizovaný polyolefin a uvedený první polyolefin jsou promíšeny v dispergovaném stavu, takže termoplastický vulkanizát je zpracovatelný v tavenině na běžném zařízení pro termoplasty a uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 hmotnostních dílů veškerého kaučuku.

11. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedená vlákna jsou přítomna ve formě tkané nebo netkané textilie.

12. Kompozitní výrobek podle nároku 11,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedená vlákna zahrnují polyester, polyamid nebo polypropylen, nebo jejich směsi.

13. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že je ve formě fólie, roury, pásu nebo hadice.

14. Kompozitní výrobek podle nároku 12,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že je ve formě fólie, roury, pásu nebo hadice.

15. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené vlákno, a/nebo fólie z polárního polymeru je v podstatě uzavřeno v uvedeném termoplastickém vulkanizátu.

16. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený termoplastický

vulkanizát vykazuje adhezi k uvedenému polárnímu polymeru nejméně 12 pli podle ASTM D 1876-72.

17. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený polární polymer je přítomen jako polyesterová, polyamidová nebo polypropylenová vlákna nebo jejich směsi.

18. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený funkcionalizovaný polyolefin obsahuje molekuly anhydridu kyseliny maleinové naroubované na základní polyolefinový řetězec nebo na hydrogenovaný polydienový blok.

19. Kompozitní výrobek podle nároku 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený polární polymer je polyester, polyamid nebo polyurethan nebo jejich směs.

20. Kompozitní výrobek z termoplastického vulkanizátu,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje

a) polární polymer nebo kov s modulem tažnosti nejméně 897 MPa (130 000 psi), který je ve formě tvarovaného výrobku, desky nebo vláken a

b) termoplastický vulkanizát obsahující

1) vulkanizovaný kaučuk

2) od asi 5 do asi 200 hmotnostních dílů prvního polyolefinu s nejméně 80 molárními procenty opakujících se jednotek z jediného monoolefinového monomeru a méně než 10 hmotnostními procenty krystalinity a

3) od asi 10 do asi 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž uvedené polární funkční skupiny jsou přítomny v množství od asi 0,5 do asi 3,5 molárních

procent všech opakujících se konstitučních skupin uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového kopolymeru,

příčemž uvedený vulkanizovaný kaučuk, uvedený funkcionalizovaný polyolefin a uvedený první polyolefin jsou promíšeny v dispergovaném stavu, takže termoplastický vulkanizát je zpracovatelný v tavenině na běžném zařízení pro termoplasty a

uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 hmotnostních dílů veškerého kaučuku.

21. Způsob tvorby termoplastického vulkanizátu vyztuženého vlákny a/nebo fólií, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje:

a) uvedení vlákna a/nebo desky do styku s termoplastickým vulkanizátem ve formě taveniny,

b) tvarování termoplastického vulkanizátu do požadovaného tvaru a

c) následné ochlazení uvedeného termoplastického vulkanizátu;

zlepšení spočívající v tom, že termoplastický vulkanizát obsahuje:

d) vulkanizovaný kaučuk,

e) od asi 10 do asi 400 hmotnostních dílů prvního polyolefinu s nízkou krystalinitou od asi 10 do asi 26,5 % hmotn. a nízkým modulem v ohybu od asi 34,5 MPa (5 000 psi) do asi 138 MPa (20 000 psi) a

f) od asi 10 do asi 200 dílů hmotnostních funkcionalizovaného polyolefinu s doplňkovými polárními funkčními skupinami, přičemž uvedené polární funkční skupiny jsou přítomny v množství od asi 0,5 do asi 3,5 molárních procent všech opakujících se konstitučních

skupin uvedeného funkcionalizovaného polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer, nebo hydrogenací polydienových bloků blokového kopolymeru, přičemž uvedené hmotnostní díly jsou vztaženy na 100 dílů hmotnostních vulkanizovaného kaučuku,

přičemž uvedený polyolefin s nízkou krystalinitou a nízkým modulem v ohybu představuje od asi 10 do asi 350 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů veškerého semikrystalického polyolefinu a uvedený funkcionalizovaný polyolefin představuje od asi 5 do asi 75 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů veškerých semikrystalických polyolefinů.

22. Termoplastická kompozice vykazující adhezi k polárním polymerům, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

a) od asi 20 do asi 90 hmotnostních dílů prvního polyolefinu s krystalinitou od asi 10 do asi 26,5 % hmotn. a modulem v ohybu od asi 34,5 MPa (5 000 psi) do asi 138 MPa (20 000 psi) a

b) od asi 10 do asi 60 hmotnostních dílů funkcionalizovaného polyolefinu s asi 0,5 až asi 3,5 molárními procenty funkčních skupin ze všech opakujících se konstitučních jednotek v uvedeném funkcionalizovaném polyolefinu, přičemž uvedený funkcionalizovaný polyolefin vzniká polymerací nejméně jednoho monoolefinu na semikrystalický polymer nebo hydrogenací polydienových bloků blokového kopolymeru.

23. Způsob přípravy termoplastického vulkanizátu vykazujícího adhezi ke kovům a polárním polymerům, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený způsob zahrnuje

a) smíšení funkcionalizovaného polyolefinu vykazujícího asi 0,5 až asi 3,5 molárních procent polárních funkčních skupin s termoplastickým vulkanizátem, přičemž, pokud uvedený termoplastický vulkanizát nezahrnuje nejméně 10 hmotnostních dílů prvního olefinu vyznačujícího se krystalinitou od asi 10 do asi 26,5 % hmotn. a modulem od asi 34,5 MPa (5 000 psi) do asi 138 MPa (20 000 psi), rovněž předpokládá přimíšení prvního polyolefinu v množství od asi 10 do asi 400 dílů.