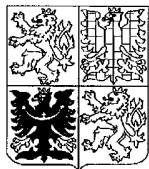


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.09.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.09.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/707784**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/15546**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/10018**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 763

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 25/02

C 08 L 23/02

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY,
Midland, MI, US;

procent. Tyto interpolymerní komponenty mají zlepšené vlastnosti nebo zpracovatelnost v porovnání s jednotlivými polymery obsaženými v této směsi.

(72) Původce:

Guest Martin J., Lake Jackson, TX, US;
Cheung Yuawa W., Lake Jackson, TX, US;
Gathers John J., Pearland, TX, US;
Chum Pak-Wing, Lake Jackson, TX, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Směsi interpolymerní alfa-olefin/vinylidenaromatických monomerů a/nebo bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylidenových monomerů a jejich použití

(57) Anotace:

Směs polymerních materiálů obsahuje řadu interpolymerní, přičemž každý interpolymerní byl získán polymerizací: (1) 0,5 až 65 molových procent buďto (a) alespoň jednoho vinylidenaromatického monomeru, nebo (b) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického cykloalifatického vinylidenového monomeru, nebo (c) kombinace alespoň jednoho vinylidenaromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, a (2) 35 až 99 molových procent alespoň jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku, přičemž tyto interpolymerní složky se liší v následujícím: množství vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku v libovolném interpolymerní se liší od tohoto podílu v libovolném jiném interpolymerní o alespoň 0,5 molového procenta, a/nebo rozdíl mezi poměrnou molekulovou hmotností (M_n) libovolných interpolymerní je alespoň 20

17.05.99

JUDr. Miloš JEDLIČKA
advokát
120 00 Praha 2, Ládvě 2

**Směsi interpolymérů α -olefin/vinylidenaromatických monomerů
a/nebo bráněných alifatických nebo cykloalifatických
vinylidenových monomerů a jejich použití**

Oblast vynálezu

Vynález se týká směsí interpolymérů α -olefin/vinylidenaromatických monomerů a/nebo stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylidenových monomerů, které mají rozdílný obsah vinylidenaromatického monomeru a/nebo bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru nebo odlišnou molekulovou hmotnost nebo jak odlišný obsah vinylidenaromatického monomeru a/nebo bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru tak i odlišnou molekulovou hmotnost. Tyto komponenty uvedené směsi jsou vybrány tak, aby poskytly výborné vlastnosti nebo zpracovatelnost ve směsích podle vynálezu.

Dosavadní stav techniky

Obecně je tato skupina materiálů, do které patří v podstatě statistické interpolymery α -olefin/stericky bráněných vinylidenových monomerů, včetně takových materiálů jako jsou interpolymery α -olefin/vinylaromatických monomerů, z dosavadního stavu techniky známa, přičemž tyto materiály mají takovou strukturu a vlastnosti, které umožňují jejich použití pro různé aplikace, jako jsou například kompatibilizační prostředky pro směsi polyethylenu a polystyrenu, což je například uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 5 460 818.

17.05.99

Jeden z aspektů těchto materiálů je popisován v publikaci : *D'Anniello a kol. (Journal of Applied Polymer Science, Volume 58, str. 1701-1706 (1995))*, přičemž podle této publikace vykazují tyto interpolymery dobré elastické vlastnosti a charakteristiky týkající se disipace energie. Podle jiného aspektu mohou tyto vybrané interpolymery nalézt použití jako adhezivní systémy, jak je to například zmiňováno v patentu Spojených států amerických č. 5 244 996, jehož majitelem je firma Mitsui Petrochemical Industries Ltd.

Tyto materiály je sice možno použít ke svým vlastním účelům, ovšem v průmyslu jsou hledány stále nové a lepší materiály, respektive interpolymery. Tato zlepšení je možno dosáhnout pomocí aditiv nebo podobných jiných činidel, ovšem vhodnější by bylo vyvinout nové technologické metody, které by přímo vedly k dosažení lepší zpracovatelnosti a ke zlepšení funkčních vlastností těchto interpolymérů bez přídavku aditiv nebo vlastností, které je možno ještě dále zlepšit za pomoci dodatečného přidávání aditiv. Až do současnosti nebyly žádné výhody smíchávání těchto látek, jejichž účelem je připravit materiály o lepších vlastnostech, z dosavadního stavu techniky zaznamenány.

V tomto oboru tedy existuje potřeba vyvinutí směsí na bázi interpolymérů α -olefin/vinylidenaromatických monomerů, které by měly lepší charakteristiky a funkční vlastnosti, čímž by bylo možno značně rozšířit využitelnost této zajímavé skupiny materiálů.

17.05.99

Podstata vynálezu

Předmětný vynález se týká směsi polymerních materiálů charakterizovaných přítomností řady interpolymérů, přičemž každý z těchto interpolymérů se získá polymerizací :

(1) 1 až 65 molových procent

(a) přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru,
nebo

(b) přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru,
nebo

(c) kombinace přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru a přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, a

(2) 35 až 99 molových procent přinejmenším jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku, a

(3) 0 až 10 molových procent přinejmenším jednoho polymerizovatelného olefinového monomeru odlišného od (2),

přičemž každá z těchto interpolymerních komponent ve směsi je odlišná v následujícím :

(i) množství vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku v libovolném interpolyméru se liší od tohoto podílu v libovolném jiném interpolyméru o přinejmenším 0,5 molového procenta,
a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové hmotnosti (M_n) v libovolném interpolyméru a jakýmkoliv jiným interpolymérem je přinejmenším 20 procent.

17.05.99

Tyto směsi podle předmětného vynálezu mohou "obsahovat", "sestávat v podstatě z" nebo "zahrnovat" libovolné dva nebo více uvedených interpolymery, které jsou uvedeny výše. Podobným způsobem mohou tyto interpolymery mohou "obsahovat", "sestávat v podstatě z" nebo "zahrnovat" libovolné dva nebo více výše uvedených polymerizovatelných monomerů.

Tyto směsi poskytují zlepšení jedné nebo více vlastností polymeru, jako jsou například mechanické vlastnosti a/nebo zpracovatelnost taveniny.

Procentuální rozdíl obsahu komonomeru (vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku) mezi těmito interpolymery ve směsích podle předmětného vynálezu se určí odečtením obsahu komonomeru v interpolymery s nejnižším obsahem komonomeru od interpolymery s nejvyšším obsahem komonomeru. V těch případech, kdy jsou ve směsi použity více než 2 interpolymery, se procentuální rozdíl stanoví pro každou kombinaci těchto dvou polymerů, například v případě směsi obsahující interpolymery A, B a C se určí tento rozdíl pro kombinace A a B, A a C a B a C.

Procentuální rozdíl hodnoty M_n (číselný průměr molekulové hmotnosti) mezi těmito interpolymery ve směsi podle předmětného vynálezu se určí odečtením hodnoty M_n interpolymery s nejnižší hodnotou M_n od interpolymery s nejvyšší hodnotou M_n a dělením tohoto rozdílu hodnotou M_n interpolymery s nejnižší hodnotou M_n a potom vynásobením takto získané hodnoty 100. V těch případech, kdy jsou ve

17.05.99

směsi použity více než 2 interpolymery, se procentuální rozdíl stanoví pro každou kombinaci těchto dvou polymerů, například v případě směsi obsahující interpolymery A, B a C se určí tento rozdíl pro kombinace A a B, A a C a B a C.

Termínem "hydrokarbyl" použitým v tomto popisu se míní alifatické skupiny, cykloalifatické skupiny, aromatické skupiny, alifatické skupiny substituované arylovými skupinami, cykloalifatické skupiny substituované arylovými skupinami, aromatické skupiny substituované alifatickými skupinami nebo aromatické skupiny substituované cykloalifatickými skupinami. Uvedené alifatické nebo cykloalifatické skupiny jsou ve výhodném provedení podle vynálezu nasycené. Podobně je možno uvést, že termínem "hydrokarbyloxyskupina" se míní hydrokarbylová skupina obsahující kyslíkovou vazbu mezi touto skupinou a atomem uhlíku, na který je připojena.

Termínem "více" nebo "řada", který je použit v tomto textu se míní dva nebo více.

Termínem "interpolymer", který je použit v tomto textu, se míní polymer, ve kterém jsou zpolymerovány přinejmenším dvě různé monomerní složky za vzniku interpolymery. Do rozsahu tohoto termínu náleží kopolymery, terpolymery, atd.

Termínem "v podstatě statistický", který je použit v tomto popisu v souvislosti se v podstatě statistickým interpolymery získaným polymerací jednoho nebo více α -olefinových monomerů a jednoho nebo více vinylidenaromatických monomerů nebo stericky bráněných

17.05.99

alifatických nebo cykloalifatických vinylidenových monomerů, případně s jiným polymerizovatelným ethylenicky nenasyceným monomerem nebo monomery, se míní to, že rozložení (neboli distribuce) monomerů v uvedeném interpolymery může být popsány Bernoulliho statistickým modelem nebo Markovianovým statistickým modelem prvního nebo druhého řádu, jako je to uvedeno v publikaci : *J.C. Randall, Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, str. 71-78*. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu tento v podstatě statistický interpolymery získaný polymerací jednoho nebo více α -olefinových monomerů a jednoho nebo více vinylidenaromatických monomerů, případně s dalším polymerizovatelným ethylenicky nenasyceným monomerem nebo monomery obsahuje maximálně 15 procent z celkového množství vinylidenaromatického monomeru v blocích vinylidenaromatického monomeru o více než 3 jednotkách. Podle ještě výhodnějšího provedení tento interpolymery není charakterizován vysokým stupněm ať již isotakticity nebo syndiotakticity. To znamená, že ve ^{13}C NMR spektru v podstatě statistického interpolymery by plochy pod píky odpovídající hlavnímu řetězci methylenových a methinových uhlíků reprezentující buďto mezo diadové sekvence nebo racemické diadové sekvence, neměly převyšovat 75 procent celkové plochy pod píky hlavního řetězce methylenových a methinových uhlíků.

Všechny uváděné číselné hodnoty v tomto popisu předmětného vynálezu zahrnují všechny hodnoty od nižší hodnoty k vyšší hodnotě zvyšované vždy o jednu číselnou jednotku, s tou podmínkou, že mezi libovolnou nižší hodnotou a libovolnou vyšší hodnotou je rozdíl přinejmenším 2 jednotky. Jako příklad je možno uvést, že jestliže je

17.05.99

uvedeno, že množství komponenty nebo hodnota provozní proměnné, jako je například teplota, tlak, doba, a podobně, je například v rozmezí od 1 do 90, ve výhodném provedení od 20 do 80, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 30 do 70, potom se tím míní to, že hodnoty, jako je například 15 až 85, 22 až 68, 43 až 51, 30 až 32, atd. výslovně spadají do rozsahu tohoto popisu. V případě hodnot, které jsou menší než jedna se podle předmětného vynálezu podle potřeby jednou jednotkou míní 0,0001, 0,001, 0,01 nebo 0,1. Toto jsou ovšem pouze příklady toho, co je těmito numerickými hodnotami specificky míněno, přičemž všechny možné kombinace uváděných numerických hodnot mezi nejnížší hodnotou a nejvyšší hodnotou jsou míněny tak, že náleží do rozsahu popisu předmětného vynálezu podobným způsobem.

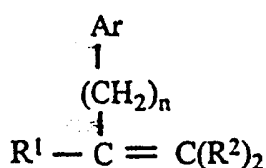
Do skupiny interpolymérů, použitých ve směsích podle předmětného vynálezu, je možno zařadit v podstatě statistické interpolymery připravené polymerací jednoho nebo více α -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylidenaromatickými monomery a/nebo s jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylidenovými monomery, případně s dalším polymerizovatelným ethylenicky nenasyceným monomerem nebo monomery, přičemž ovšem tímto není rozsah předmětného vynálezu nijak omezen.

Mezi vhodné α -olefinové monomery je možno zahrnout například α -olefinové monomery obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 2 až 12 atomů uhlíku, podle ještě výhodnějšího provedení 2 až 8 atomů uhlíku. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou těmito monomery ethylen, propylen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten. Podle nejvýhodnějšího provedení jsou těmito

17.05.99

α -olefiny ethylen nebo kombinace ethylenu s α -olefiny obsahujícími 3 až 8 atomů uhlíku. Tyto α -olefiny neobsahují aromatickou část.

Mezi vhodné vinylidenaromatické monomery, které je možno použít k přípravě interpolymérů použitých pro tyto směsi podle předmětného vynálezu, je možno zařadit například látky reprezentované obecným vzorcem :



ve kterém :

R^1 je substituent vybraný ze souboru zahrnujícího vodík a alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, ve výhodném provedení je to vodík nebo methylová skupina,

R^2 navzájem na sobě nezávisle v každém jednotlivém případě znamenají skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího atom vodíku a alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, ve výhodném provedení je to vodík nebo methylová skupina,

Ar znamená fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou 1 až 5 substituenty vybranými ze souboru zahrnujícího halogeny, alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a halogenalkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, a

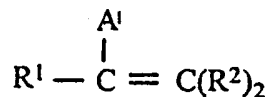
n má hodnotu od nuly do 4, ve výhodném provedení v rozmezí od nuly do 2, podle nejvýhodnějšího provedení znamená n nulu.

Jako příklad monovinyldienaromatických monomerů je možno uvést styren, vinyltoluen, α -methylstyren, t-butylstyren,

17.05.99

chlorstyren, včetně všech isomerů těchto sloučenin, a podobné další látky. Mezi zejména výhodné monomery tohoto typu je možno zařadit styren a nižší alkyl-substituované nebo halogen-substituované deriváty těchto látek. Mezi výhodné monomery je možno zařadit styren, α -methylstyren, nižší alkyl-substituované (obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku) nebo fenyl-substituované deriváty styrenu, jako je například ortho-, meta- a para-methylstyren, dále styreny halogenované na kruhu, para-vinylnoluen nebo směsi těchto látek, a podobně. Mezi zejména výhodné aromatické monovinylidenové monomery patří styren.

Termínem "stericky bráněné alifatické nebo cykloalifatické vinylidenové sloučeniny" se v popisu předmětného vynálezu míní adičně polymerizovatelné vinylidenové monomery odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

A^1 znamená stericky objemný, alifatický nebo cykloalifatický substituent obsahující až 20 atomů uhlíku,

R^1 je substituent zvolený ze souboru zahrnujícího atom vodíku a alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, ve výhodném provedení se jedná o vodík nebo methylovou skupinu,

R^2 navzájem na sobě nezávisle každý jednotlivě představuje substituent vybraný ze souboru zahrnujícího atom vodíku a alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, ve výhodném provedení se jedná o atom vodíku nebo methylovou skupinu,

17.05.99

nebo v alternativním provedení R^1 a A^1 společně tvoří kruhový systém.

Termínem "stericky objemný" se míní to, že tento monomer s tímto navázaným substituentem je normálně neschopen adičně se polymerovat za pomoci standardních Ziegler-Natta polymerizačních katalyzátorů rychlostí srovnatelnou s ethylenovou polymerizací. Alfa-olefinové monomery obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, které mají lineární alifatickou strukturu, jako jsou například propylen, 1-buten, 1-hexen a 1-okten nejsou považovány za bráněné alifatické monomery. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu jsou bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylidenovými sloučeninami takové monomery, ve kterých jeden z atomů uhlíku, který je napojen na ethylenickou nenasycenou vazbu, je terciárně nebo kvarterně substituován. Jako příklad těchto substituentů je možno uvést cyklické alifatické skupiny, jako je například cyklohexylová skupina, cyklohexenylová skupina, cyklooktenylová skupina, nebo deriváty těchto látek substituované na kruhu alkylovou skupinou nebo arylovou skupinou, dále terc-butylová skupina, norbornylová skupina a podobně další skupiny. Mezi nejvýhodnější bráněné alifatické nebo cykloalifatické vinylidenové sloučeniny patří různé isomerní deriváty cyklohexenu a substituovaných cyklohexenů substituované na kruhu vinylovou skupinou a 5-ethyliden-2-norbornen. Zejména vhodné jsou v tomto případě 1-vinylcyklohexen, 3-vinylcyklohexen a 4-vinylcyklohexen.

Mezi další případné polymerizovatelné ethylenicky nenasycené monomery je možno zařadit olefiny s deformovaným kruhem, jako je například norbornen a substituované norborneny, které jsou substituované alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 10 atomů uhlíku nebo arylovými skupinami

17.05.99

obsahujícími 6 až 10 atomů uhlíku, přičemž jako příklad těchto interpolymérů je možno uvést ethylen/styren/norbornen.

Číselný průměr molekulové hmotnosti (M_n) těchto polymerů a interpolymérů je obvykle větší než 5 000, ve výhodném provedení podle vynálezu se pohybuje v rozmezí od 20 000 do 1 000 000 a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 50 000 do 500 000.

Polymerizace a odstranění nezreagovaného monomeru při teplotách vyšších než je autopolymerizační teplota odpovídajících monomerů může mít za následek tvorbu určitého množství homopolymerních polymerizačních produktů, které vzniknou volnou radikálovou polymerizací. Například je možno uvést, že při postupu jehož cílem je příprava v podstatě statistického interpolyméru, se může vytvořit určitý podíl ataktického vinylidenaromatického homopolymeru jako důsledek homopolymerizace vinylidenového aromatického monomeru při zvýšených teplotách. Tato přítomnost vinylidenaromatického homopolymeru není všeobecně řečeno škodlivá z hlediska předmětného vynálezu a může být tedy tolerována. V případě potřeby může být tento vinylidenaromatický homopolymer oddělen od interpolyméru například extrakčními metodami, jako je například selektivní vysrážení z roztoku buďto ne-rozpouštědly interpolyméru nebo ne-rozpouštědly vinylidenaromatického homopolymeru. Pro účely předmětného vynálezu je výhodné, aby bylo přítomno maximálně 20 hmotnostních procent vinylidenaromatického homopolymeru, podle ještě výhodnějšího provedení méně než 15 procent hmotnostních tohoto vinylidenaromatického homopolymeru, vztaženo na celkovou hmotnost interpolymérů.

17.05.99

Tyto v podstatě statistické interpolymery mohou být modifikovány obvyklými metodami roubování, hydrogenací, funkcionalizováním nebo jinými reakcemi, které jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky běžně známy. Tyto polymery mohou být snadno sulfonovány nebo chlorovány za použití běžně známých metod, čímž se získají funkcionalizované deriváty.

Tyto v podstatě statistické interpolymery je možno připravit metodami, které jsou popsány v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 07/545,403 ze 3.července 1990 (odpovídající evropské patentové přihlášce EP-A-0,416,815), autor James C. Stevens a kol., a v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/469,828, podané 6.června 1995, přičemž tyto publikace zde slouží svým celým obsahem jako odkazové materiály. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou provozními podmínkami tohoto postupu tlak pohybující se od atmosférického tlaku (0,1 MPa) do 3 000 atmosfér (300 MPa) a teplota pohybující se v rozmezí od -30 °C do 200 °C.

Příklady vhodných katalyzátorů a postupů přípravy v podstatě statistických interpolymérů je možno nalézt v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 07/545,403, podané 3.července 1990 (odpovídající evropské patentové přihlášce EP-A-416,815), v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 07/702,475, podané 20.května 1991 (odpovídající evropské patentové přihlášce EP-A-514,828, v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 07/876,268, podané 1.května 1992 (odpovídající evropské patentové přihlášce EP-A-520,732), v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/241,523, podané 12.května 1994, a rovněž tak v patentech Spojených států

17.05.99

amerických č. 5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,189,192; 5,321,106; 5,347,024; 5,350,723; 5,374,696; 5,399,635; 5,460,993 a 5,556,928, přičemž všechny uvedené patenty a patentové přihlášky zde slouží celým svým obsahem jako odkazové materiály.

Tyto v podstatě statistické α -olefin/vinylidenaromatické interpolymery je možno rovněž připravit metodami popsány v publikacích : John G. Bradfute a kol. (W.R. Grace & Co.), mezinárodní zveřejněná patentová přihláška WO 95/32095, R.B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) v mezinárodní zveřejněná patentová přihláška WO 94/00500; a v publikaci : *Plastics Technology*, str. 25 (září 1992), přičemž všechny tyto publikace zde slouží svým celým obsahem jako odkazové materiály.

Rovněž jsou vhodné v podstatě statistické interpolymery, které obsahují přinejmenším jednu α -olefin/vinylaromatickou/vinylaromatickou/ α -olefinovou tetradu, která je uváděna v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/708,809, podané 4.září 1996, autoři Francis J. Timmers a kol. Tyto interpolymery obsahují další signály s intenzitami většími než je trojnásobek píku maxima šumu. Tyto signály se objevují v rozsahu chemického posunu 43,70 až 44,25 ppm a 38,0 až 38,5 ppm. Specificky je možno uvést, že hlavní píky je možno pozorovat při 44,1, 43,9 a 38,2 ppm. Protonový test NMR analýzy ukazuje, že tyto signály v oblasti chemického posunu 43,70 až 44,25 ppm odpovídají methinovým uhlíkům a signály v oblasti 38,0 až 38,5 ppm jsou methylenové uhlíky.

Ke stanovení NMR chemických posunů uhlíku-¹³ výše popsaných interpolymérů byly použity následující metody

17.05.99

a podmínky. Ke stanovení těchto hodnot byly připraveny roztoky polymeru o koncentraci pět až deset hmotnostních procent ve směsi obsahující 50 objemových procent 1,1,2,2-tetrachlorethan- d_2 a 50 objemových procent 0,10 molárního roztoku tris(acetylacetonátu) chromu v 1,2,4-trichlorbenzenu. NMR spektra byla získána při 130 °C za použití inverzní sekvence potlačení vazby, 90° pulzní šířky a pulzního zpoždění pěti sekund nebo více. Toto spektrum se vztahuje na izolovaný methylenový signál polymeru stanovený při 30 000 ppm.

Předpokládá se, že tyto nové signály se objevují v důsledku sekvencí zahrnujících dva vinylaromatické monomery typu "hlava-ocas", před kterými a za kterými je vložen přinejmenším jeden α -olefin, například tetraada ethylen/styren/styren/ethylen, ve které vložení styrenového monomeru se objevuje výlučně v poloze 1,2 "hlava-ocas". Pro odborníky pracující v daném oboru je zřejmé, že v případě těchto tetrad zahrnujících vinylaromatický monomer jiný než styren a α -olefin jiný než ethylen, tato tetraada ethylen/vinylaromatický monomer/vinylaromatický monomer/ethylen poskytne podobné uhlík- 13 -NMR píky, ovšem s mírně odlišnými chemickými posuny.

Tyto interpolymery, které obsahují stericky bráněné cykloalifatické monomerní zbytky se obvykle připraví tak, že se podrobí interpolymery obsahující monovinylidenaromatické monomerní zbytky hydrogenaci za účelem převedení některých nebo veškerých aromatických kruhů na cykloalifatické kruhy, které mohou být nasycené (například cyklohexanový kruh) nebo nenasyčené (například cyklohexenový kruh).

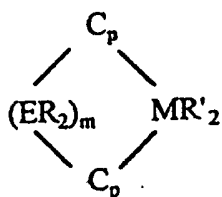
Interpolymery jednoho nebo více α -olefinů a jednoho

17.05.99

nebo více monovinylylidenaromatických monomerů a/nebo jednoho nebo více stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylidenových monomerů, použité v předmětném vynálezu, jsou v podstatě statistickými polymery.

Tyto interpolymery obvykle obsahují 0,5 až 65 molových procent přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, ve výhodném provedení 1 až 55 molových procent a nejvýhodněji 2 až 50 molových procent tohoto přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, a 35 až 99,5 molových procent přinejmenším jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 45 až 99 molových procent a nejvýhodněji 50 až 98 molových procent tohoto přinejmenším jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku,

Tyto interpolymery se připraví tak, že se polymerace provede při teplotě pohybující se v rozmezí od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ v přítomnosti katalyzátoru reprezentovaného následujícím obecným vzorcem :



ve kterém :

C_p v každém jednotlivém případě navzájem na sobě

17.05.99

nezávisle znamená substituovanou cyklopentadienylovou skupinu π -vázanou k M,

E znamená C nebo Si,

M znamená skupinu kovu ze skupiny IV periodické soustavy prvků, nejlépe zirkonium Zr nebo hafnium Hf, nejvýhodněji zirkonium,

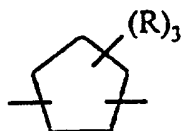
R v každém jednotlivém případě navzájem na sobě nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silahydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu obsahující až 30 atomů uhlíku nebo křemíku, ve výhodném provedení 1 až 20 atomů uhlíku nebo křemíku a podle nejvýhodnějšího provedení 1 až 10 atomů uhlíku nebo křemíku,

R' v každém jednotlivém případě navzájem na sobě nezávisle znamená atom vodíku, halogenu, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silahydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylovou skupinu obsahující až 30 atomů uhlíku nebo křemíku, ve výhodném provedení 1 až 20 atomů uhlíku nebo křemíku a podle nejvýhodnějšího provedení 1 až 10 atomů uhlíku nebo křemíku,

nebo dvě tyto R' skupiny společně mohou znamenat 1,3-butadienovou skupinu substituovanou hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku,

$\underline{m}$ je 1 nebo 2,

a případně, ovšem výhodně v přítomnosti aktivačního kokatalyzátoru. Zejména je třeba uvést, že vhodnými substituovanými cyklopentadienylovými skupinami jsou skupiny, které je možno znázornit následujícím obecným vzorcem :



17.05.99

ve kterém :

R v každém jednotlivém případě navzájem na sobě nezávisle představuje atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silahydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu obsahující až 30 atomů uhlíku nebo křemíku, ve výhodném provedení 1 až 20 atomů uhlíku nebo křemíku a podle nejvýhodnějšího provedení 1 až 10 atomů uhlíku nebo křemíku,

nebo dvě tyto R skupiny společně tvoří dvojvazný derivát této skupiny.

Ve výhodném provedení R v každém jednotlivém případě navzájem na sobě nezávisle znamená atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo silylovou skupinu (včetně všech isomerů v případech, kdy tyto isomery existují) nebo v případech, kdy to přichází v úvahu, dvě tyto skupiny R jsou společně spojeny a představují kondenzovaný kruhový systém, jako je například indenyllová skupina, fluorenylová skupina, tetrahydroindenyllová skupina, tetrahydrofluorenylová skupina nebo oktahydrofluorenylová skupina.

Mezi zejména výhodné katalyzátory patří například racemický (dimethylsilandiyl(2-methyl-4-fenylindenyl))-zirkoniumdichlorid, racemický (dimethylsilandiyl(2-methyl-4-fenylindenyl))zirkonium-1,4-difenyl-1,3-butadien, racemický (dimethylsilandiyl(2-methyl-4-fenylindenyl))-zirkonium-di-C₁₋₄-alkyl, racemický (dimethylsilandiyl(2-methyl-4-fenylindenyl))zirkonium-di-C₁₋₄-alkoxid nebo kombinace těchto látek a podobné jiné další látky.

Další případně metody vhodné pro přípravu interpolymerní komponenty (A) podle předmětného vynálezu je

17.05.99

možno nalézt v publikacích podle dosavadního stavu techniky, viz například : *Longo a Grassi, Makromol. Chem., Volume 191, str. 2387 až 2396 (1990)*, a *D'Anniello a kol., Journal of Applied Polymer Science, Volume 58, str. 1701-1706 (1995)*, ve kterých se uvádí použití katalytického systému na bázi methylaluminoxanu (MAO) a cyklopentadienyltitanium-trichloridu (CpTiCl_3) k přípravě ethylen-styrenového kopolymeru. V publikaci : *Xu a Lin, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem, Volume 35, str. 686, 687 (1994)* se uvádí postup kopolymerace za použití katalyzátoru na bázi $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$, který slouží k přípravě statistických kopolymerů styrenu a propylenu. V publikaci: *Lu a kol., Journal of Applied Polymer Science, Volume 53, str. 1453 až 1460 (1994)* se popisuje kopolymerace ethylenu a styrenu za použití katalyzátoru na bázi $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{Et})_3$. V publikaci : *Sernetz a Mulhaupt, Macromol. Chem., Phys., V. 97, str. 1071-1083, 1997*, se popisuje vliv polymerizačních podmínek na kopolymeraci styrenu s ethylenem za použití $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-terc-butyl})\text{TiCl}_2$ /methyl aluminoxanových Ziegler-Natta katalyzátorů. Postup výroby interpolymérů na bázi α -olefin/vinylaromatických monomerů, jako je například propylen/styren a buten/styren, je popisován v patentu Spojených států amerických č. 5,244,996 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.).

Předmětný vynález se týká směsí interpolymerních komponent, u kterých jsou molekulové hmotnosti a distribuce této kompozice voleny tak, aby byla získána celková molekulová hmotnost a distribuce kompozice vedoucí ke zlepšení vlastností této konečné kompozice a její zpracovatelnosti.

17.05.99

Tyto komponenty interpolymerní směsi se odlišují v následujícím :

(i) množství vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku v libovolné interpolymerní komponentě se odlišuje od libovolné jiné interpolymerní komponenty o přinejmenším 0,5 molového procenta, ve výhodném provedení o přinejmenším 1 molové procento a nejvýhodněji o 2 molová procenta,

a/nebo

(ii) rozdíl číselného průměru molekulové hmotnosti (M_n) interpolymerních komponent je přinejmenším 20 procent, ve výhodném provedení přinejmenším 30 procent a nejvýhodněji přinejmenším 40 procent.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu, představují tyto komponenty uvedené směsi interpolymery, které mají relativně úzkou distribuci molekulové hmotnosti s hodnotou $M_w/M_n < 3,5$. Při použití těchto interpolymérů jako komponent se dosáhne u interpolymérů podle vynálezu lepší vícečetné přizpůsobivosti pokud se týče obsahu komonomerního zbytku a úzké distribuce molekulové hmotnosti, která je $M_w/M_n < 3,5$.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká interpolymérů, které mají vícečetnou přizpůsobivost pokud se týče molekulové hmotnosti, která je $M_w/M_n < 3,5$, a výroby z interpolymerních komponent, které mají v podstatě stejné obsahy komonomerních zbytků.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká interpolymérů, které mají vícečetnou přizpůsobivost pokud se týče molekulové hmotnosti, která je $M_w/M_n < 3,5$, a výroby

17.05.99

z interpolymerních komponent, které mají odlišné obsahy komonomerních zbytků.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká směsí obsahujících dva nebo více v podstatě statistických interpolymerních styrenu a ethylenu nebo styrenu a kombinace ethylenu a jednoho nebo více jiných polymerizovatelných monomerů, u kterých tyto v podstatě statistické interpolymerní komponenty mají odlišný obsah styrenu o 2 až méně než 10 procent hmotnostních. Tyto směsi je možno považovat za mísitelné v tom smyslu, že tyto směsi vykazují jedinou teplotu přechodu do skelného stavu (T_g), co do formy podobnou teplotě přechodu do skelného stavu jednotlivých polymerů, ovšem v teplotním rozmezí těchto hodnot T_g jednotlivých polymerů. Tyto směsné kompozice jsou zejména vhodné například k optimalizování zpracovatelnosti.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká směsí obsahujících dva nebo více v podstatě statistických interpolymerních styrenu a ethylenu nebo styrenu a kombinace ethylenu a jednoho nebo více jiných polymerizovatelných monomerů, u kterých tyto v podstatě statistické interpolymerní komponenty mají odlišný obsah styrenu, který je větší než 10 procent hmotnostních. Tyto směsi je možno považovat za nemísitelné směsi v tom smyslu, že vykazují rozšířené rozmezí jediné teploty přechodu do skelného stavu, nebo vykazují dvě nebo více teplot přechodu do skelného stavu, což odráží chování jednotlivých polymerů. Tyto směsi jsou zejména vhodné pro různé aplikace, včetně takových aplikací, při kterých je vyžadováno absorbování energie ve specifickém teplotním rozsahu, jako je například tlumení zvuku a vibrací.

17.05.99

Rovněž patří do rozsahu předmětného vynálezu směsné kompozice obsahující tři nebo více komponent, přičemž dvě nebo více komponent vykazuje mísitelnost, při použití výše uvedeného Tg kritéria, ovšem konečná směsná kompozice vykazuje rozšířené pásmo jediné teploty přechodu do skelného stavu nebo vykazuje dvě nebo více odlišných teplot přechodu do skelného stavu.

Tyto kompozice podle předmětného vynálezu je možno připravit libovolnými vhodnými postupy, které jsou jako takové z dosavadního stavu techniky všeobecně známy, přičemž jako příklad, který ovšem nijak neomezuje tyto použité metody, je možno uvést suché smíchání jednotlivých složek v peletizované formě v požadovaných proporcích, načež následuje míchání taveniny ve šnekovém extrudéru, Banburyho mísícím zařízení nebo podobném jiném zařízení. Takto získané suché směsné pelety je možno použít přímo pro zpracování ve formě taveniny na konečný výrobek v pevné formě, například vstřikováním. V alternativním provedení je možno tyto kompozice vyrobit přímou polymerací bez oddělování jednotlivých složek směsi, za použití například jednoho nebo více katalyzátorů použitých v jednom reaktoru nebo ve dvou nebo více reaktorech zařazených v sérii nebo paralelně.

Do interpolymerů používaných pro přípravu směsných kompozic podle předmětného vynálezu a/nebo použitých podle tohoto vynálezu je možno inkorporovat řadu různých dalších aditiv, jako jsou například antioxidanty (jako jsou například stericky bráněné fenoly, jako je například Irganox^R 1010), fosfity (jako je například Irgafos^R 168), stabilizátory ultrafialového záření, aditiva zvyšující přilnavost (jako je například polyisobutylene), antiblokovací

17.05.99

aditiva, barviva, pigmenty, plniva a podobné další materiály, přičemž přídavkem těchto aditiv se ještě dále rozšiřují jejich vlastnosti, a dále podíl těchto činidel je takový, aby neovlivňoval dosažené vlastnosti dosažené předmětným vynálezem.

Tato aditiva se používají ve funkčně odpovídajícím množství jako u kterýchkoliv jiných materiálů, které je odborníkům pracujícím v daném oboru běžně známé. Například je možno uvést, že použité množství antioxidačního činidla je takové aby zabráňovalo v polymeru nebo v polymerní směsi oxidaci při teplotách a okolních podmínkách použitých během skladování a konečného použití těchto polymerů. Tento podíl antioxidačního činidla se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,01 procenta hmotnostního do 10 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru nebo polymerní směsi, ve výhodném provedení podle vynálezu je tento podíl 0,05 až 5 procent hmotnostních a podle ještě výhodnějšího provedení je tento obsah 0,1 až 2 procenta hmotnostní, vztaženo na hmotnost polymeru nebo polymerní směsi.

Podobně je možno uvést, že množství kteréhokoliv výše uvedeného aditiva je funkčně stejné jako je množství které se obvykle používá k dosažení daného účelu, například k dosažení antiblokovacích schopností polymeru nebo polymerní směsi, ke vpravení dostatečného podílu plniva k dosažení požadovaného konečného účinku, k dosažení požadovaného zabarvení za pomoci barviva nebo pigmentu, a podobně. Tato aditiva je možno výhodně použít v množství pohybujícím se v rozsahu od 0,05 do 50 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru nebo polymerní směsi, ve výhodném provedení v rozsahu od 0,1 do 35 procent hmotnostních a podle ještě výhodnějšího provedení v množství

17.05.99

od 0,2 do 20 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru nebo polymerní směsi. Ovšem v případě plniv je možno tyto látky použít v množství až 90 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru nebo polymerní směsi.

Tyto směsi podle předmětného vynálezu je možno použít k přípravě celé škály výrobků, jako jsou například ploché a vyfukované fólie získané kalandrováním nebo vyfukováním a tvarované výrobky získané odléváním, fólie a díly získané vstřikováním odstředivým litím nebo tepelným formováním. Tyto kompozice rovněž mohou nalézt použití pro výrobu vláken, pěnových materiálů a latexů. Tyto směsi podle předmětného vynálezu je možno rovněž použít pro přípravu adhezivních přípravků.

Příklady provedení vynálezu

Tyto směsi interpolymérů α -olefin/vinyliden-aromatických monomerů a/nebo bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylidenových monomerů, jejich použití a vlastnosti budou v dalším blíže objasněny s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu.

17.05.99

P ř í k l a d y

Postup přípravy interpolymérů (A), (B), (C) a (E).

Podle tohoto postupu byl polymer připraven ve vsázkovém polo-kontinuálním promíchávaném reaktoru o objemu $1,514 \text{ m}^3$ (400 galonů). Reakční směs sestávala z přibližně $0,95 \text{ m}^3$ (250 galonů) rozpouštědla obsahujícího směs cyklohexanu (85 % hmotnostních) a isopentanu 15 % hmotnostních) a styren. Před přidáváním reakčních složek byly rozpouštědlo, styren a ethylen vyčištěny za účelem odstranění vody a kyslíku. Inhibitor obsažený ve styrenu byl rovněž odstraněn. Inertní látky byly odstraněny pročištěním reakční nádoby ethylenem. Tato reakční nádoba byla potom kontrolovaným způsobem natlakována ethylenem. Ke kontrolování molekulové hmotnosti byl použit vodík, který byl přidán do reakční nádoby. Teplota v této reakční nádobě byla kontrolována úpravou teploty vody v plášti tohoto reaktoru na požadovanou úroveň. Před provedením polymerace byla tato reakční nádoba zahřáta na požadovanou provozní teplotu, přičemž průtokové množství jednotlivých reakčních složek, to znamená N-(1,1-dimethylethyl)dimethyl(1-(1,2,3,4,5-eta)-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminato))(2-)N)-dimethyltitania, CAS # 135072-62-7, tris(pentafluorfenyl)boru, CAS # 001109-15-5, modifikovaného methylaluminovanu (Type 3A), CAS # 146905-79-5, byla kontrolována takovým způsobem aby jejich odpovídající molární poměr byl 1/3/5, načež byly tyto proudy spojeny a zavedeny do reakční nádoby. Po zahájení byla polymerizace ponechána probíhat s přívodem ethylenu do reaktoru podle potřeby k udržení požadovaného tlaku v reaktoru. V některých případech byl do horního prostoru reaktoru přidáván vodík k udržení molového poměru

17.05.99

vzhledem ke koncentraci ethylenu. Na konci každého postupu byl zastaven přívod katalyzátoru do reaktoru, ethylen byl z reaktoru odstraněn, do roztoku bylo přidáno 1000 ppm IrganoxuTM 1010 jako antioxidačního činidla a získaný polymer byl oddělen od roztoku. Katalytická účinnost byla obvykle větší než 100 000 jednotek polymeru na jednotku titanu. Takto získané polymery byly odděleny z roztoku buďto stripováním páry v reakční nádobě nebo za použití odpařovacího extrudéru. V případě postupu, při kterém byl polymerní produkt získáván stripováním parou bylo nutné další zpracování v zařízení typu extrudéru za účelem snížení zbytkové vlhkosti a veškerého nezreagovaného styrenu.

T A B U L K A

Inter- polymer	Množství rozpouštědla		Množství styrenu		Tlak	
	libry	kg	libry	kg	psig	kPa
(A)	252	114	1320	599	72	290
(B)	839	381	661	300	105	724
(C)	1196	542	225	102	70	483
(E)	842	382	662	300	105	724

17.05.99

T A B U L K A (pokračování)

Inter polymer	Teplota (°C)	Celkové množství přidaného H ₂ (gramy)	Doba provádění postupu (hodiny)	Polymer v roz- toku (% hmot.)
(A)	60	0	2,8	11,5
(B)	60	53,1	4,8	11,6
(C)	60	7,5	6,1	7,2
(E)	60	8,8	3,7	8,6

Inter- polymer	Index toku taveniny I ₂	Celkové hmot. % zbytku styrenu v polymeru	Podíl mastku (% hmot.)	Oddělovací metoda
(A)	0,18	81,7	<2,5	stripování parou
(B)	2,6	45,5	0	extrudér
(C)	0,03	29,8	0	extrudér
(E)	0,01	48,3	<1,0	stripování parou

* celkové hmotnostní procentu styrenového zbytku měřeno
Fourierovou transformační infračervenou metodou (FTIR)

17.05.99

Postup přípravy interpolymery (D)

Interpolymer (D) byl připraven následujícím způsobem. Pro přípravu bylo použito kontinuálně pracujícího reaktoru s uzavřeným okruhem o objemu 130 mililitrů, který sestával ze dvou statických mísičů, zubového čerpadla (120 mililitrů/minutu), vstupu pro kapaliny a plyny, viskometru a páru termočlánků. Teplota v reaktoru byla udržována vnějšími topnými pásy. Tlak byl monitorován na vstupu kapaliny a regulován prostřednictvím nastavitelného ventilu na výstupu. Do reaktoru byla přivedena směs obsahující 75 hmotnostních procent styrenu a 25 hmotnostních procent toluenu v množství 12,00 mililitrů/minutu, dále byl přiveden ethylen v množství 0,700 gramů/minutu, vodík v množství 0,41 gramů/minutu a katalytický systém tvořený 0,001 M roztoky terc-butylamidodimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silantitaniumdimethylu a tris-(pentafluorfenyl)boritanu v toluenu, který byl přiváděn v množství 0,25 mililitrů/minutu. Teplota v reaktoru byla udržována na 100 °C, přičemž viskozita byla ponechána stabilizovat na přibližně 15 cP (0,015 Pa.s). Výsledný polymerní roztok byl potom míchán s 0,05 mililitru/minutu roztoku obsahujícího deaktivátor katalyzátoru a polymerní stabilizér (1 litr toluenu, 20 gramů Irganoxu 1010 a 15 mililitrů 2-propanolu), ochlazen na teplotu okolí a potom oddělován po dobu 20 hodin a 50 minut. Tento roztok byl sušen ve vakuové peci po dobu přes noc, přičemž tímto způsobem bylo získáno 750 gramů ethylen/styrenového kopolymeru (16,6 mol. procent styrenového zbytku) obsahujícího 6,5 procenta hmotnostního ataktického polystyrenu o indexu toku taveniny větším než 200.

17.05.99

Testované hodnoty a charakteristiky pro tyto interpolymery a jejich směsi byly vyhodnocovány následujícími metodami.

Lisování

Vzorky byly taveny při teplotě 190 °C po dobu 3 minut a potom byly lisovány při teplotě 190 °C pod tlakem 20 000 liber (9 072 kilogramů) po dobu dalších 2 minut. Potom byl roztavený materiál ochlazen v lisu a stabilizován na okolní teplotu.

Hustota

Hustota vzorků byla měřena metodou podle normy ASTM-D792.

Diferenční skanovací kalorimetrie (DSC)

Pro zjišťování teploty termického přechodu a tepla přechodu interpolymérů byl použit přístroj Dupont DSC-2920. K eliminování předchozí tepelné historie byly vzorky nejdříve zahřáty na teplotu 200 °C. Ze špičkových hodnot teplot pro entothermu a exothermu byly zaznamenány teploty tavení (z druhého tepelného přechodu) a krystalizace.

Smyková reologie taveniny

Měření týkající se oscilační smykové reologie byla provedena za pomoci reometru Rheometrics RMS-800. Reologické vlastnosti byly monitorovány při isothermálně ustavené teplotě 190 °C v režimu s pravidelným kolísáním kmitočtu.

Dynamický mechanický test vzorků v pevném stavu

Dynamické mechanické vlastnosti lisovaných vzorků byly monitorovány za použití mechanického spektrometru Rheometrics 800 E. Vzorky byly analyzovány v torzním obdélníkovém geometrickém tvaru a vyčištěny dusíkem k zabránění tepelného rozkladu. Při obvyklém postupu byly vzorky analyzovány při fixované vynucené frekvenci 10 radiánů/sekundu za použití torzní deformace 0,05 %, přičemž hodnoty byly zaznamenávány za isotermálních podmínek v intervalech 4 °C.

Testování mechanických vlastností

Všechny vlastnosti byly vyhodnocovány při teplotě 23 °C. Tvrdost Shore A byla měřena metodou podle normy ASTM-D790. Modul pružnosti v ohybu byl měřen metodou podle normy ASTM-D790. Mechanické (tahové) vlastnosti lisovaných vzorků byly měřeny pomocí přístroje InstromTM 1145 pro měření tahových vlastností, vybaveného extenzometrem. Podle normy ASTM-D638 byly vzorky testovány za použití rychlosti deformace 5 min⁻¹. Ve výsledcích je uveden průměr ze čtyř tahových měření. Napětí a protažení na mezi kluzu byly zaznamenány v inflexním bodě křivky napětí/deformace. Energie při přetržení odpovídá ploše pod křivkou napětí/deformace.

Zotavení po napětí v tahu

Zotavení po namáhání v tahu v jedné ose bylo měřeno za použití tahového přístroje InstromTM 1145. Lisovaná fólie (o tloušťce přibližně 0,508 milimetru, 20 mil) byla

17.05.99

deformována na měřené délce 2,54 centimetru na úroveň deformace 50% rychlostí deformace 20 min^{-1} . Síla potřebná k udržení tohoto 50%-ního prodloužení byla monitorována po dobu 10 minut. Hodnota zotavení po namáhání v tahu je definována jako $(f_i - f_f / f_i)$, kde f_i je počáteční síla a f_f je konečná síla.

Získané charakteristiky pro každý z těchto interpolymerních vzorků jsou uvedeny v následující tabulce č. 1. Výsledky dosažené v případě nesmíchaných interpolymérů a poskytující porovnávací příklady, jsou rovněž uvedeny v této tabulce.

T A B U L K A 1

Kompozice interpolymeru	Interpolymer				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Hmotnostní % ataktického polystyrenu ^c	8,6	10,3	1	6,5	3,7
Hmotnostní % styrenového zbytku ^c	69,4	43,4	29,3	42,4	47,3
Hmotnostní % ethylenového zbytku ^c	30,6	56,6	70,7	57,6	52,7
Molové % styrenového zbytku ^c	37,9	17,1	10	16,5	19,5
Molové % ethylenového zbytku ^c	62,1	82,9	90	83,5	80,5

T A B U L K A 1 (pokračování)

Kompozice interpolymeru	Interpolymer				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
<i>Molekulová hmotnost</i>					
Index toku taveniny					
MFR, I ₂	0,18	2,62	0,03	>200	0,01
M _n x 10 ³	161,1	66,8	118,1	13,6	144,9
M _w /M _n (poly- disperzita)	2,11	1,89	2,04	13,1	2,26
<i>Fyzikální vlastnosti</i>					
Hustota (g/cm ³)	1,0352	0,9626	0,943	0,9756	0,9604
T _m (°C)	a	49,6	71,3	62,1	45,7
Krystalinita (%)	a	4,8	14,7	4,6	4,7
T _c (°C)	a	22,1	58,1	46,6	17
T _g (DSC)	24,2	~ -12	-17,2	a	-12,7

17.05.99

T A B U L K A 1 (pokračování)

Kompozice interpolymeru	Interpolymer				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
<i>Mechanické vlastnosti</i>					
Tvrdość Shore A	96	75	88	78	76
Modul pružnosti v tahu (MPa)	594,3	6,5	20	19,3	6,8
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	617,1	68,8	62,1	84,8	140,7
Napětí na mezi kluzu (MPa)	5,6	1,3	2,4	2,3	1,5
Tažnost při přetržení (%)	257,8	475,3	377,5	412,8	337,8
Napětí při přetržení (MPa)	21,5	22,6	34,3	2,5	17,4
Energie při přetržení (N.m)	118,5	102,2	145,5	33,9	73,2
% zotavení po deformaci	92,9	38	30,2	43,2	26,2

T A B U L K A 1 (pokračování)

Kompozice interpolymeru	Interpolymer				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
<i>Reologie taveniny</i>					
$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s) (Poise)	6,53	1,05	16,6	b	31
η (100/0,1)	0,048	0,15	0,16	b	0,038
$\tan \delta$ (0,1 rad/s)	4,42	4,2	2,37	b	1,26

a nebylo možno změřit metodou DSC

b nebylo možno změřit

c změřeno metodou NMR

17.05.99

P ř í k l a d y 1 až 3

Směsi ethylen/ α -olefinových kopolymerů

Příprava směsi

Podle tohoto provedení byly připraveny z interpolymérů (A) a (B), které byly definovány výše, tři směsné kompozice odpovídající příkladům 1, 2 a 3, přičemž hmotnostní poměr těchto složek (A)/(B) byl 75/25, 50/50 a 25/75, přičemž k jejich přípravě bylo použito Haakeho mixeru vybaveného nádobou Rheomix 3000. Složky tvořící tuto směs byly nejprve promíchány za sucha a potom byly zavedeny do míchacího zařízení stabilizovaného na teplotě 190 °C. Přivádění složek a použitá teplota byly stabilizovány po dobu 3 až 5 minut. Roztavený materiál byl potom promícháván při teplotě 190 °C a při 40 otáčkách za minutu po dobu 10 minut.

Hodnoty, které charakterizují tyto směsi podle vynálezu, a komponenty směsi, které odpovídají porovnávacím experimentům, jsou uvedeny v následující tabulce č. 2. Komponenty tvořící tuto interpolymerní směs, to znamená složky (A) a (B), mají molekulovou hmotnost, která je významně rozdílná, přičemž styrenový obsah se odlišuje o 28 molových procent.

17.05.99

T A B U L K A 2

	Příklady a porovnávací příklady				
	(A) *	(B) *	(1)	(2)	(3)
Směsná kompozice, hmotnostní poměr	100% (A)	100% (B)	(A)/(B) 75/25	(A)/(B) 50/50	(A)/(B) 25/75
Rozdíl obsahu styrenového zbytku v mol. %	N/A ^a	N/A ^a	20,8	20,8	20,8
Rozdíl Mn v %	N/A ^a	N/A ^a	141	141	141
<i>Mechanické vlastnosti</i>					
Tvrdost Shore A	96	75	96	91	80
Modul pružnosti v tahu (MPa)	594,3	6,5	1143,2	326,8	28,2
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	617,1	68,8	531,1	169,9	24,4

17.05.99

T A B U L K A 2 (pokračování)

	Příklady a porovnávací příklady				
	(A)*	(B)*	(1)	(2)	(3)
Napětí na mezi kluzu (MPa)	5,6	1,3	10,8	4,6	2,3
Tažnost při přetržení (%)	257,8	475,3	287,7	370,2	415,6
Napětí při přetržení (MPa)	21,5	22,6	23,7	25	25,5
Energie při přetržení (N.m)	118,5	102,2	146,3	152,4	126,8
% zotavení po deformaci	92,9	38	86,9	82,2	67,2
<i>Reologie taveniny</i>					
$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s) (Poise)	6,53	1,05	3,75	2,34	1,57
η (100/0,1)	0,048	0,15	0,058	0,078	0,16
$\tan \delta$ (0,1 rad/s)	4,42	4,2	2,16	2,46	2,14

17.05.99

* není příklad podle vynálezu
a neaplikovatelné

Z výsledků uvedených v tabulce č. 2 je zřejmé, že směsné kompozice podle příkladů 1, 2 a 3 všechny vykazují vysoké hodnoty energie při přetržení, které významně převyšují charakteristiky interpolymérů, které nejsou ve formě směsi, viz porovnávací příklady (A) a (B). Dále je třeba uvést, že tyto směsi si zachovávají zcela neočekávatelně úroveň zotavení po deformaci v porovnání s tím, co by bylo možno předpokládat od polymerů obsahujících tyto složky.

Příklady těchto směsí podle příkladů 1, 2 a 3 mají rovněž hodnoty $\tan \sigma$ při nižších smykových rychlostech pro taveninu, které jsou významně nižší než hodnoty pro polymery z komponent (A) a (B). Tato skutečnost se potom promítá do vyšší elasticity taveniny a zlepšených charakteristik pro tvarování dílů při určitém zvoleném procesu zpracovávání taveniny.

P ř í k l a d 4

Směsná kompozice podle příkladu 4 byla připravena z interpolymérů (A) a (C) ve hmotnostním poměru jednotlivých složek 50/50, přičemž bylo použito stejného postupu jako v příkladech 1 až 3.

Hodnoty, které charakterizují tyto směsi podle vynálezu a komponenty interpolymérů jsou uvedeny v následující tabulce č. 3. Komponenty tvořící tuto interpolymerní směs, to znamená složky (A) a (C), mají

17.05.99

molekulovou hmotnost (M_n), která v obou případech převyšuje 100 000, přičemž obsahy styrenových zbytků se odlišují o 28 molových procent.

17.05.99

T A B U L K A 3

	Příklad a porovnávací příklad		
	(A) *	(C) *	(4)
Směsná kompozice, hmotnostní poměr	100% A	100% B	(A) / (C) 50/50
Rozdíl obsahu styrenového zbytku v mol. %	N/A ^a	N/A ^a	27,9
Rozdíl Mn v %	N/A ^a	N/A ^a	36,4
<i>Mechanické vlastnosti</i>			
Tvrdost, Shore A	96	88	96
Modul pružnosti v tahu (MPa)	594,3	20	424,7
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	617,1	62,1	202
Napětí na mezi kluzu (MPa)	5,6	2,4	5,9
Tažnost při přetržení (%)	257,8	377,5	313

17.05.99

T A B U L K A 3 (pokračování)

	Příklad a porovnávací příklad		
	(A)*	(C)*	(4)
Napětí při přetržení (MPa)	21,5	34,3	37
Energie při přetržení (N.m)	118,5	145,5	188
% zotavení po deformaci	92,9	30,2	75,1
<i>Reologie taveniny</i>			
$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s) (Poise)	6,53	16,6	10,3
η (100/0,1)	0,048	0,16	0,048
$\tan \delta$ (0,1 rad/s)	4,42	2,37	2,14

* není příklad podle vynálezu
a neaplikovatelné

17.05.99

Z výsledků uvedených v tabulce č. 3 je zřejmé, že směsná kompozice podle příkladu 4 vykazuje vysokou hodnotu energie při přetržení, které významně převyšují charakteristiky interpolymérů, které nejsou ve formě směsi, viz porovnávací příklady (A) a (C). Dále je třeba uvést, že tato směs si zachovává úroveň zotavení po deformaci v porovnání s charakteristikou složky (A).

Směs podle tohoto příkladu 4 má rovněž hodnotu $\tan \sigma$ při nižších smykových rychlostech pro taveninu, což je hodnota nižší než u obou komponentových polymerů (A) a (C). Zmenšení smyku [hodnota $\eta(100/0,1)$] směsi, vztahující se ke zpracovávacím charakteristikám, bylo stejné jako u složky (A).

P ř í k l a d y 5 a ž 8

Komponenta (D) interpolymerní směsi má významně nižší číselný průměr molekulové hmotnosti (M_n) a širší distribuci molekulové hmotnosti (vyšší hodnotu M_w/M_n) v porovnání s ostatními čtyřmi interpolymery (A), (B), (C) a (E). Komponenta (D) interpolymerní směsi měla odlišný obsah styrenu než u interpolymérů (A) a (C) a v podstatě podobný obsah styrenového zbytku jako interpolymér (E), lišící se pouze o 3 molová procenta.

Směsi byly připraveny z interpolyméru (D) a interpolymérů (A), (C) a (E) ve hmotnostním poměru jednotlivých složek 10/90, čímž byly získány interpolymerní směsi podle příkladů 5, 6 a 7, a z interpolymérů (D) a (C) ve hmotnostním poměru jednotlivých složek 30/70, čímž byla získána směs podle příkladu 8, přičemž při přípravě těchto interpolymerních směsí bylo použito stejného postupu jako

17.05.99

v příkladech 1 až 3.

Hodnoty charakterizující tyto směsné kompozice podle uvedených příkladů a jednotlivé interpolymerní komponenty jsou uvedeny v následující tabulce č. 4.

Z tabulky č. 4 je patrné, že interpolymery ze směsi složek a podle porovnávacího příkladu (D) byl nízkohustotní polymer s nízkou hodnotou energie při přetržení.

17.05.99

T A B U L K A 4

	Příklad nebo porovnávací příklad			
	(A) *	(C) *	(D) *	(E) *
Směsná kompozice, hmotnostní poměr	100% (A)	100% (B)	100% (C)	100% (E)
Rozdíl obsahu styrenového zbytku v mol. %	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c
Rozdíl Mn v %	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c
<i>Mechanické vlastnosti</i>				
Tvrdost, Shore A	96	88	78	76
Modul pružnosti v tahu (MPa)	594,3	20	19,3	6,8
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	617,1	62,1	84,8	140,7
Napětí na mezi kluzu (MPa)	5,6	2,4	2,3	1,5
Tažnost při přetržení (%)	257,8	377,5	412,8	337,8

17.05.99

T A B U L K A 4 (pokračování)

	Příklad nebo porovnávací příklad			
	(A) *	(C) *	(D) *	(E) *
Napětí při přetržení (MPa)	21,5	34,3	2,5	17,4
Energie při přetržení (N.m)	118,5	145,5	33,9	73,2
% zotavení po deformaci	92,9	30,2	43,2	26,2
<i>Reologie taveniny</i>				
$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s) (Poise)	6,53	16,6	b	31
η (100/0,1)	0,048	0,16	b	0,038 ^a
$\tan \delta$ (0,1 rad/s)	4,42	2,37	b	1,26

17.05.99

T A B U L K A 4 (pokračování)

	Příklad nebo porovnávací příklad			
	5	6	7	8
Směsná kompozice, hmotnostní poměr	(D)/(A) 10/90	(D)/(E) 10/90	(D)/(C) 10/90	(D)/(C) 30/70
Rozdíl obsahu styrenového zbytku v mol. %	21,4	3	6,5	6,5
Rozdíl Mn v %	1,126	965	768	768
<i>Mechanické vlastnosti</i>				
Tvrdost, Shore A	95	73	84	82
Modul pružnosti v tahu (MPa)	550,9	8,3	24,8	20,7
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	96,5	28,3	64,1	51
Napětí na mezi kluzu (MPa)	4,8	1,3	2,4	2,2
Tažnost při přetržení (%)	260,6	475,8	372,3	452,4

17.05.99

T A B U L K A 4 (pokračování)

	Příklad nebo porovnávací příklad			
	5	6	7	8
Napětí při přetržení (MPa)	24,9	22,7	25	28,4
Energie při přetržení (N.m)	125,2	118	126	150,6
% zotavení po deformaci	90,9	33,4	30,1	32,8
<i>Reologie taveniny</i>				
$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s) (Poise)	4,25	12	4,15	5,3
η (100/0,1)	0,052	0,066	0,043	0,046
$\tan \delta$ (0,1 rad/s)	4,44	2,33	2,61	3,74

* není příklad podle vynálezu

a η (100/3,98)

b nemohlo být změřeno

c neaplikovatelné

17.05.99

Směsi podle příkladů 5, 6, 7 a 8 všechny ukazují, že i nízký přídavek (D) způsobuje velké snížení viskozity [$\eta \times 10^{-5}$ (0,1 rad/s)] v případě interpolymérů (A), (C) a (E). Tohoto výsledku bylo dosaženo i přesto, že byly zachovány nebo zlepšeny mechanické vlastnosti interpolymérů (A), (C) a (E), jak je zcela zřejmé z výsledků energie při přetržení a zotavení po deformaci.

Postup přípravy interpolymérů (F), (G), (H), (I) a (J).

Popis reaktoru

Jediným použitým reaktorem byl reaktor autoklávového typu o objemu 22,7 litrů (6 galonů), s pláštěm chlazeným olejem, kontinuálně promíchávaný tankový reaktor (CSTR). Míchání zajišťovalo magneticky spřažené míchadlo s oběžným kolem Lightning A-320. Postup v tomto reaktoru byl prováděn za podmínky naplnění reaktoru kapalinou a při tlaku 3275 kPa (475 psig). Procesní proud byl zaváděn u dna reaktoru a odváděn v horním prostoru reaktoru. Teplovýměnný olej cirkuloval pláštěm reaktoru, přičemž odváděl určité množství reakčního tepla. Za výstupem z tohoto reaktoru byl umístěn průtokoměr "Micro-Motion", pomocí kterého byl měřen průtok a hustota roztoku. Všechny trubice na výstupu z reaktoru byly ošetřeny natlakováním parou 344,7 kPa (50 psi) a potom izolovány.

Provádění postupu

Rozpouštědlo, kterým byl ethylbenzen pokud není uvedeno jinak, bylo dodáváno do tohoto mini-zařízení o tlaku 207 kPa (30 psig). Nastříkované množství do tohoto reaktoru bylo měřeno pomocí hmotového průtokoměru "Micro-Motion".

17.05.99

Nastřikované množství bylo kontrolováno membránovým čerpadlem pracujícím s proměnlivými otáčkami. Na výstupu z čerpadla pro rozpouštědlo byl odebírán boční proud k vytvoření proudu pro zavedení do nastřikovacího potrubí pro katalyzátor (0,45 kilogramu/hodinu, 1 libra/hodinu) a pro míchadlo reaktoru (0,75 libry/hodinu, 0,34 kilogramu/hodinu). Tyto průtoky byly měřeny diferenciálními průtokoměry a kontrolovány ruční úpravou mikroprůtokových jehlových ventilů. Ne-inhibovaný styrenový monomer byl přiváděn do tohoto mini-zařízení o tlaku 207 kPa (30 psig). Nastřikované množství do tohoto reaktoru bylo měřeno pomocí hmotového průtokoměru Micro-Motion. Toto nastřikované množství bylo kontrolováno membránovým čerpadlem s proměnlivými otáčkami. Proud styrenu byl smíchán se zbývajícím proudem rozpouštědla. Ethylen byl dodáván do tohoto mini-zařízení o tlaku 4137 kPa (600 psig). Tento proud ethylenu byl odměřován hmotovým průtokoměrem Micro-Motion těsně před testovacím ventilem pro kontrolování průtoku. K dodávání vodíku do ethylenového proudu na výstupu z ethylenového regulačního ventilu bylo použito Brooksova průtokoměru/regulátoru. Tato směs ethylenu a vodíku byla potom spojena s proudem styrenu jako rozpouštědla při teplotě okolí. Teplota proudu rozpouštědla a monomeru na vstupu do reaktoru byla snížena na přibližně 5 °C za použití tepelné výměníku s pláštěm, ve kterém cirkuloval glykol o teplotě -5 °C. Tento proud vstupovalo do spodní části reaktoru. Trojsložkový katalytický systém a rozpouštědlo pro tyto složky byly rovněž přiváděny do tohoto reaktoru v prostoru u dna, ovšem prostřednictvím jiného otvoru než je proud monomeru. Příprava těchto katalytických složek (katalyzátor : směs alkylaluminovanu (M-MAO); methyldialkylamonná sůl tetrakis(pentafluoraryl)boritanu) probíhala v inertní atmosféře rukávového boxu. Zředěné

17.05.99

složky byly zavedeny do válců pod atmosférou dusíku a potom přemístěny do provozních zásobníků na katalyzátor v prostoru provádění postupu. V těchto provozních zásobnících byl katalyzátor natlakován pomocí pístového čerpadla a potom byl dávkován, přičemž nastříkované množství bylo měřeno hmotovým průtokoměrem Micro-Motion. Tyto proudy se potom navzájem spojily a rovněž se spojily s proudem rozpouštědla přes zavedením do jediné vstřikovací trubice do reaktoru.

Polymerizace byla zastavena přidavkem katalyzátorového jedu (voda smíchaná s rozpouštědlem) do trubice pro odvádění produktu z reaktoru za průtokoměrem Micro-Motion měřícího hustotu rozpouštědla. Současně s tímto katalytickým jedem je možno přidávat další aditiva pro úpravu polymeru. Dispergace tohoto katalytického jedu a aditiv v proudu odváděném z reaktoru byla zajištěna statickým míchadlem. Tento proud byl potom zaváděn do tepelných výměníků zařazených za reaktorem, pomocí kterých byl získán další proud s obsahem energie pro odstraňování rozpouštědla. Tento proud představoval proud odváděný z tepelných výměníků zařazených za reaktorem, přičemž tlak poklesl ze 3275 kPa (475 psig) na přibližně 250 milimetrů absolutního tlaku na kontrolním ventilu reaktorového tlaku. Takto zpracovaný proud polymeru vstupoval do odpařováku s pláštěm, ve kterém byl horký olej. V tomto odpařováku bylo odstraněno z polymeru přibližně 85 procent těkavých podílů. Tyto těkavé podíly byly odváděny z horního prostoru tohoto odpařováku. Tento proud byl potom zkondenzován a veden do tepelného výměníku opatřeného pláštěm, ve kterém byl glykol, a dále byl veden na sání vakuového čerpadla a do rozdělovací nádoby na oddělování rozpouštědla a podílu styrenu a ethylenu, přičemž tato nádoba byla rovněž opatřena pláštěm naplněným glykolem. Rozpouštědlo a styren byly odstraněny ode dna této

17.05.99

rozdělovací nádoby a ethylen byl odváděn z horního prostoru této rozdělovací nádoby. Množství ethylenového proudu bylo měřeno hmotovým průtokoměrem Micro-Motion a tento proud byl analyzován, přičemž bylo zjišťováno jeho složení. Měření množství odventilovávaného ethylenu plus vyhodnocení množství rozpouštěných plynů v proudu rozpouštědla a styrenu bylo potom použito k výpočtu konverze ethylenu. Polymer oddělený v odpařováku byl odčerpáván zubovým čerpadlem do vakuového devolatilizačního extrudéru ZSK-30. Vysušený polymer byl potom odváděn z tohoto extrudéru ve formě jediného pásu materiálu. Tento pás byl při svém vytlačování současně chlazen průchodem vodní lázní. Přebytková voda byla odstraněna z tohoto pásu vyfukováním vzduchem a tento pás byl potom příslušným zařízením rozsekán na pelety.

17.05.99

T A B U L K A 5

Inter- polymer		Teplota v reaktoru (°C)	Průtok rozpuštědla	
			lb/h	kg/h
F(1)*	970226-1300	61,4	19,2	8,72
G(1)	960922-1400	80,2	18,6	8,44
H(1)	960924-0400	85,5	28,6	12,85
I(2)	961122-0600	83,7	28,5	12,94
J(2)	961119-1600	108,9	26,6	12,07

Inter polymer	Průtok ethylenu		SCCM průtok vodíku	Průtok styrenu		Konv. odvent. (%)
	lb/h	kg/h		lb/h	kg/h	
F(1)*	1,0	0,45	5,0	20,0	9,08	85,7
G(1)	1,7	0,77	12,0	12,0	5,45	86,2
H(1)	2,5	1,13	17,0	10,5	4,77	91,6
I(2)	2,1	0,95	7,0	9,8	4,45	87,8
J(2)	3,0	1,36	5,0	9,0	4,09	89,9

(1) katalyzátor : $C_9H_3-3-Ph-5,6-C_3H_6-SiMe_2-N(tBu)-TiMe_2$

(2) katalyzátor : $[h5-C_5Me_4)Me_2SiN(tBu)]Ti(CH_2=CH-CH=CHMe)$

* tento postup byl prováděn s toluenem jako rozpouštědlem místo ethylbenzenu

17.05.99

P ř í k l a d y 9 a ž 24

Přehled komponent tvořících směsi podle těchto příkladů a směsné kompozice jsou uvedeny v následující tabulce č. 6.

17.05.99

T A B U L K A 6

Komponenty směsi	Hmot. % S (ES)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Tm °C/% Xtyl	TMA (°C)
F*	72,7	31,3		n/a	63
G*	57,5	3,7		n/a	57
H*	52	-3,9		n/a	52
I*	35,3	-5,3		63,8/13,3	78
J*	20,9	pás		90,3/28,5	99

Komponenty směsi	Shore A	Modul pružnosti v ohybu (MPa)	Prodlou- žení (%)	Ult. Ten (MPa)
F*	97	125,8	298	15
G*	64	5	1018	1,8
H*	61	4	1218	2
I*	86	29,7	566	23,3
J*	91	80,9	647	30,4

17.05.99

T A B U L K A 6 (pokračování)

Komponenty směsi	Eb (Nm)	Zotavení po deformaci (%)
F*	78,7	92,4
G*	53,3	69
H*	34,7	80,1
I*	139,9	32,5
J*	197,4	30,8

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	Hmot. % S (ES)	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _m °C/% X _{tyl}
9 : F/G	50/50	30,8	2,6	n/a
10: F/H	50/50	28,8	-7,5	n/a
11: F/G/H	33/33/34	30	1,6	n/a
12: I/G	25/75	2,8	s	65,8/10,0
13: I/G	50/50	3	s	66,6/10,6
14: I/G	75/25	1,9	s	65,7/16,3
15: I/G	25/75	31,7	-10,3	67,2/5,8
16: I/F	50/50	31,3	-8,8	65,9/6,2
17: I/F	75/25	33,1	-4,4	66,6/66,6
18: j/G	25/75	4,5	s	90,9/27,0
19: J/G	50/50	3,2	s	90,426,8
20: J/G	75/25	1,2	s	90,2/27,2

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	Hmot. % S (ES)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Tm °C/% Xtyl
21: J/F	25/75	31,3	s	89,9/21,1
22: J/F	50/50	29,7	s	90,7/22,0
23: J/F	75/25	27,7	s	90,8/22,0
24: J/H/F	33/33/34	28,8	-5,9	89,4/22,1

17.05.99

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	Hmot. % S (ES)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Tm °C/% Xtyl
9 : F/G	50/50	30,8	2,6	n/a
10: F/H	50/50	28,8	-7,5	n/a
11: F/G/H	33/33/34	30	1,6	n/a
12: I/G	25/75	2,8	s	65,8/10,0
13: I/G	50/50	3	s	66,6/10,6
14: I/G	75/25	1,9	s	65,7/16,3
15: I/G	25/75	31,7	-10,3	67,2/5,8
16: I/F	50/50	31,3	-8,8	65,9/6,2
17: I/F	75/25	33,1	-4,4	66,6/66,6
18: J/G	25/75	4,5	s	90,9/27,0
19: J/G	50/50	3,2	s	90,426,8
20: J/G	75/25	1,2	s	90,2/27,2

17.05.99

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	TMA (°C)	Shore A	Modul pružnosti v ohybu (MPa)	Prodlou- žení (%)
21: J/F	69	95	28,4	338
22: J/F	86	93	42,5	408
23: J/F	98	95	52,2	595
24: J/H/F	71	90	20,8	412

17.05.99

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	Ult Ten (MPa)	Eb (Mn)	Zotavení po deformaci (%)
9: F/G	16,2	75,8	87,1
10: F/H	14,1	71,3	88,9
11: F/G/H	7,1	53,9	86,3
12: I/G	5,5	47,1	68,1
13: I/G	14,8	93,3	52,5
14: I/G	23,9	147,4	43,3
15: I/F	17,8	105,2	89,8
16: I/F	21,7	13,3	77,4
17: I/F	26,4	164,1	65,8
18: J/G	4,7	57,5	71,4
19: J/G	13,2	99,9	55,6
20: J/G	22,6	174,3	36,9

17.05.99

T A B U L K A 6 (pokračování)

Příklad č.: Komponenty směsi (1/2/3)	Ult Ten (MPa)	Eb (Mn)	Zotavení po deformaci (%)
21: J/F	16,8	103,2	87,3
22: J/F	19,1	128	77,2
23: J/F	27,7	213,4	58,3
24: J/H/F	12,3	82,4	80,9

* není příklad podle vynálezu

Tg : měřeno dynamickou mechanickou spektroskopií (DMS);
 maximum v $\tan \sigma$ ztrátového píku pro Tg

Xtyl : % krystalinity; normalizováno pokud se týče směsné
 kompozice

s : pás nebo široký pík pro Tg v DMS ztrátovém spektru

n/a : neaplikovatelné

17.05.99

Interpolymer (F) je ethylen/styrenový interpolymer, který obsahuje 41,8 molových procent (72,7 hmot. procent) kopolymerizovaného styrenu v tomto interpolymeru, 9,1 hmot. % ataktického polystyrenu, hodnotu indexu toku taveniny I_2 2,5 a poměr indexů toku taveniny I_{10}/I_2 rovný 10,1.

Interpolymer (G) je ethylen/styrenový interpolymer, který obsahuje 26,7 molových procent (57,5 hmotnostních procent) kopolymerizovaného styrenu v tomto interpolymeru, 3,5 hmotnostního procenta ataktického polystyrenu, index toku taveniny I_2 o hodnotě 1,0 a poměr indexů toku taveniny I_{10}/I_2 rovný 7,6.

Interpolymer (H) je ethylen/styrenový interpolymer, který obsahuje 22,6 molových procent (52 hmotnostních procent) kopolymerizovaného styrenu v tomto interpolymeru, 1,8 hmotnostního procenta ataktického polystyrenu, index toku taveniny I_2 o hodnotě 1,0 a poměr indexů toku taveniny I_{10}/I_2 rovný 7,4.

Interpolymer (I) je ethylen/styrenový interpolymer, který obsahuje 12,8 molových procent (35,3 hmotnostních procent) kopolymerizovaného styrenu v tomto interpolymeru, 8,6 hmotnostního procenta ataktického polystyrenu, index toku taveniny I_2 o hodnotě 1,1 a poměr indexů toku taveniny I_{10}/I_2 rovný 7,6.

Interpolymer (J) je ethylen/styrenový interpolymer, který obsahuje 6,6 molových procent (20,9 hmotnostních procent) kopolymerizovaného styrenu v tomto interpolymeru, 7,7 hmotnostního procenta ataktického polystyrenu, index

17.05.99

toku taveniny I_2 o hodnotě 1,0 a poměr indexů toku taveniny I_{10}/I_2 rovný 8,0.

Směs podle příkladů v tabulce 6 dále ilustruje použitelnost a jedinečnou vyváženost vlastností, které je možno dosáhnout smícháním těchto interpolymérů.

Směsi 9, 10 vykazují dva odlišné procesy přechodu do skelného stavu při dynamickém mechanickém testování, což je kombinováno s vysokou energií při přetržení a úrovni zotavení po deformaci oproti komponentě (E).

Směs 11 vykazuje dva odlišné procesy přechodu do skelného stavu při dynamickém mechanickém testování, což odráží mísitelnost komponent (G) a (H), což dává jediný T_g pík, přičemž komponenta (F) je přítomna jako oddělená fáze. Tato směs si zachovává svoje mechanické vlastnosti a vysokou úroveň zotavení po deformaci.

Směsi 12 až 17 vykazují buďto široké teplotní rozmezí pro T_g nebo dva odlišné T_g procesy, což je kombinováno s vysokou energií při přetržení a neočekávatelnou úrovní zotavení po deformaci v porovnání s tím, co by mohlo být předpokládáno z polymerních komponent.

Směsi 18 až 23 dále ilustrují to, že je možno dosáhnout dobrých tepelných charakteristik, což je patrné z TMA penetrace sondy, při současném zachování dobrých mechanických vlastností a vysoké úrovně zotavení po deformaci.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směs polymerních materiálů, vyznačující se tím, že obsahuje řadu interpolymérů, přičemž každý interpolymér byl získán polymerizací :

(1) 1 až 65 molových procent buďto

(a) přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru,
nebo

(b) přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru,
nebo

(c) kombinace přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru a přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, a

(2) 35 až 99 molových procent přinejmenším jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku, a

(3) 0 až 10 molových procent přinejmenším jednoho polymerizovatelného olefinového monomeru odlišného od (2),
přičemž :

(i) množství vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku v libovolném interpolyméru se liší od tohoto podílu v libovolném jiném interpolyméru o přinejmenším 0,5 molového procenta,
a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové hmotnosti (M_n) libovolných interpolymérů je přinejmenším 20 procent.

17.05.99

2. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace :

(1) 1 až 65 molových procent buďto

(a) přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru,
nebo

(b) přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru,
nebo

(c) kombinace přinejmenším jednoho vinylidenaromatického monomeru a přinejmenším jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomeru, a

(2) 35 až 99 molových procent přinejmenším jednoho alifatického α -olefinu obsahujícího 2 až 12 atomů uhlíku, a

(3) 0 až 10 molových procent přinejmenším jednoho polymerizovatelného olefinového monomeru odlišného od (2),
příčemž :

(i) množství vinylidenaromatického monomerního zbytku a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylidenového monomerního zbytku v libovolné komponentě interpolymerní se liší od tohoto podílu v libovolné jiné komponentě interpolymerní o přinejmenším 1 molové procento,
a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové hmotnosti (M_n) libovolných interpolymerní je přinejmenším 30 procent.

3. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace kompozice obsahující:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

17.05.99

(2) 35 až 99 molových procent ethylenu nebo kombinace ethylenu a přinejmenším jednoho vyššího alifatického alfa-olefinu obsahujícího 3 až 12 atomů uhlíku, přičemž :

(i) množství styrenového zbytku se liší od tohoto podílu v libovolném jiné komponentě interpolymerního o přinejmenším 2 molová procenta, a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové hmotnosti (M_n) libovolných interpolymerních komponent je přinejmenším 40 procent.

4. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace kompozice obsahující:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

(2) 35 až 99 molových procent ethylenu nebo kombinace ethylenu a přinejmenším jednoho propylenu, 4-methylpentenu, 1-butenu, 1-hexenu, 1-oktenu nebo norbornenu, přičemž :

(i) množství styrenového zbytku v libovolné interpolymerní komponentě se liší od tohoto podílu v libovolném jiné komponentě interpolymerního o přinejmenším 0,5 molového procenta, a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové hmotnosti (M_n) libovolných interpolymerních komponent je přinejmenším 20 procent.

5. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

(2) 35 až 99 molových procent ethylenu nebo kombinace

17.05.99

ethyleny a přinejmenším jednoho propylenu,
4-methyl-pentenu, 1-butenu, 1-hexenu, 1-oktenu nebo
norbornenu,
příčemž :

(i) množství styrenového zbytku v libovolné
interpolymerní komponentě se liší od tohoto podílu
v libovolném jiné komponentě interpolymerní o přinejmenším
1 molové procento,
a/nebo

(ii) rozdíl mezi číselným průměrem molekulové
hmotnosti (M_n) libovolných interpolymerních komponent je
přinejmenším 30 procent.

6. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá
interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

(2) 35 až 99 molových procent ethyleny nebo kombinace
ethyleny a přinejmenším jednoho propylenu,
4-methyl-pentenu, 1-butenu, 1-hexenu, 1-oktenu nebo
norbornenu,
příčemž :

množství styrenového zbytku v libovolné interpolymerní
komponentě se liší od podílu v jiné interpolymerní
komponentě o 2 až méně než 10 hmotnostních procent, a tyto
směsi vykazují jedinou teplotu přechodu do skelného stavu
(T_g) podobnou co do formy teplotě přechodu do skelného stavu
jednotlivých interpolymerních komponent, ovšem v teplotním
rozsahu mezi těmito teplotami T_g jednotlivých
interpolymerních komponent, měřeno dynamickou mechanickou
spektroskopií.

7. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá
interpolymerní komponenta je výsledkem polymerizace:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

(2) 35 až 99 molových procent ethylenu nebo kombinace ethylenu a přinejmenším jednoho propylenu, 4-methyl-pentenu, 1-butenu, 1-hexenu, 1-oktenu nebo norbornenu,

příčemž :

množství styrenového zbytku v libovolné interpolymerní komponentě se odlišuje od množství v jiné interpolymerní komponentě o více než 10 hmotnostních procent, a tyto směsné kompozice vykazují rozšířené pásmo jediné teploty přechodu do skelného stavu nebo vykazují dvě nebo více teplot přechodu do skelného stavu, měřeno dynamickou mechanickou spektroskopií.

8. Směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje tři nebo více interpolymerních komponent vzniklých polymerizací:

(1) 1 až 65 molových procent styrenu, a

(2) 35 až 99 molových procent ethylenu nebo kombinace ethylenu a přinejmenším jednoho propylenu, 4-methyl-pentenu, 1-butenu, 1-hexenu, 1-oktenu nebo norbornenu,

příčemž :

konečná tato celková kompozice vykazuje rozšířené pásmo jediné teploty přechodu do skelného stavu nebo vykazují dvě nebo více odlišných teplot přechodu do skelného stavu, měřeno dynamickou mechanickou spektroskopií.

9. Směs podle kteréhokoliv n předchozích nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že tato interpolymerní složka se vyrobí kopolymerizací dvou nebo více vhodných monomerů v přítomnosti metalocenového katalyzátoru nebo ko-katalyzátoru.

17.05.99

10. Adhezivní nebo těsnicí systém vyznačující se tím, že obsahuje interpolymerní směs podle některého z nároků 1 až 9.

11. Deska nebo fólie získaná kalandrováním, vyfukováním nebo odlitím interpolymerní směsi podle některého z nároků 1 až 9.

12. Díly získané vstřikováním, lisováním, extrudováním, vyfukováním, rotačním odstředováním nebo tepelným formováním, vyrobené z interpolymerní směsi podle některého z nároků 1 až 9.

13. Vlákná, pěnové materiály nebo latexy připravené z polymerní směsi podle některého z nároků 1 až 9.

14. Průmyslové výrobky nebo pěnové struktury připravené z polymerní směsi podle některého z nároků 1 až 9 a nalézající uplatnění při tlumení zvuku a vibrací.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka