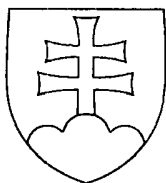


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 16.05.96
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/442 453
(32) Dátum priority: 16.05.95
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 09.04.97
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

637-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 10/00,
C 08F 210/00

(71) Prihlasovateľ: UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, Danbury, CT, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Foster George Norris, Ing., Bloomsbury, NJ, US;
Chen Tong, Ing., Neshanic Station, NJ, US;
Wasserman Scott Hanley, Ing., Bridgewater, NJ, US;
Lee Day-Chyuan, Doylestown, PA, US;
Kurtz Stuart Jacob, Ing., Martinsville, NJ, US;
Gross Laurence Herbert, Ing., Bridgewater, NJ, US;
Vogel Robert Harold, Ringoes, NJ, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Etylénové polyméry so zlepšenou spracovateľnosťou**

(57) Anotácia:

Etylénový polymér s indexom polydisperzity minimálne 3,0, indexom toku taveniny, MI, a indexom relaxačného spektra, RSI, podľa vzťahu $(RSI)(MI^a)$ je viac ako 26, pričom a je 0,7, a indexom distribúcie dĺžok kryštalizovateľných reťazcov, L_w/L_n , menším ako 3. Polymér má spracovateľnosť porovnateľnú s bežnými polyetylénmi vyrábanými pri vysokom tlaku, ktoré majú podobnú hodnotu indexu toku taveniny.

ETYLÉNOVÉ POLYMÉRY SO ZLEPŠENOU SPRACOVATEĽNOSŤOU

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka etylénových polymérov so zlepšenými vlastnosťami pri spracovaní, hlavne vytlačovateľnosťou a úzkou distribúciou komonomérov, čo môže mať výhodu hlavne pri nízkotlakovom spracovaní. Vlastnosti pri vytlačaní taveniny sú u týchto etylénových polymérov výhodnejšie, v porovnaní so všeobecne rozšírenými lineárnymi nízkohustotnými polyetylénmi a porovnateľné alebo lepšie v porovnaní s nízkohustotnými polyetylénmi, vyrábanými pri vysokom tlaku a podobnom indexe toku taveniny.

Doterajší stav techniky

Lineárne polyetylény môžu byť vyrábané za nízkeho tlaku, napríklad v plynnej fáze v reaktoroch s fluidným lôžkom. Ich mechanické vlastnosti ako sú tuhosť, pevnosť v ťahu a ťažnosť, sú dobré. Ich spracovateľnosť však nie je optimálna. Lineárne polyetylény majú tendenciu k lomu taveniny a dochádza u nich k nestabilite pri navíjaní fólie, ako sú prieťažnosť taveniny pri výstupe z trysky a chvenie fólie pri navíjaní.

Nízkohustotným polyetylénom vyrábaným pri vysokom tlaku, ktoré sú vysoko rozvetvené, je dávaná prednosť pred lineárnym nízkohustotným polyetylénom pri takých aplikáciách, pri ktorých je vyžadovaná ľahká spracovateľnosť. Nízkohustotné polyetylény vyrábané pri vysokom tlaku môžu byť napríklad vytlačané do fólií bez problémov s lomom taveniny, prehrievaním, prípadne nestabilitou fólie pri navíjaní. Pri výrobe týchto polymérnych materiálov je ale nevyhnutné v priemyselnej mierke použiť rúrkové reaktory, prípadne autoklávy pracujúce za výnimočne vysokých tlakov (rádovo 206 až 310 MPa) a vysokých teplôt (v rozmedzí od 200 °C do 350

°C), čo robí výrobu komplikovanejšou a drahšou. Navyiac, s ohľadom na vysoko rozvetvenú štruktúru, sú mechanické vlastnosti nízkohustotných polyetylénov, vyrábaných pri vysokých tlakoch, horšie v porovnaní s vlastnosťami lineárnych nízkohustotných polyetylénov.

Niekoľko autorov sa v tomto odbore zaoberalo možnosťou zlepšiť zľú spracovateľnosť lineárnych polyetylénov zavedením vetiev s dlhým reťazcom do lineárneho polyetylénu. Patenty Spojených štátov amerických č. 5 272 236, 5 380 810, 5 278 272 (autor Lai a kol.) a medzinárodná patentová prihláška PCT číslo WO 93/08221, prihlasovateľ Dow Chemical Company, popisujú "v podstate lineárne" olefinové polyméry s určitými vlastnosťami vedúcimi k zlepšenej spracovateľnosti, ktoré obsahujú asi 0,01 až 3 vetvy s dlhým reťazcom na 1 000 atómov uhlíka v hlavnom reťazci a rozdelenie molekulovej hmotnosti v rozmedzí od asi 1,5 do asi 2,5.

Podobne medzinárodná patentová prihláška PCT číslo WO 94/07930, majiteľ Exxon Chemical Patents Inc., popisuje polyméry obsahujúce menej ako 5 vetiev s dlhým lineárnym reťazcom na 1 000 atómov uhlíka v hlavnom reťazci, u ktorých aspoň niektoré vetvy majú molekulovú hmotnosť väčšiu ako je kritická molekulová hmotnosť pre zrážanlivosť (zavinutie) polymérov v smere ťahania fólie. Zmienená patentová prihláška WO 94/07930 uvádza, že tieto polyméry majú pri spracovávaní výbornú spracovateľnosť taveniny, rovnako tak ako výborné mechanické vlastnosti v tuhom stave.

Patent Spojených štátov amerických č. 5 374 700 (autor Tsutsui a kol.) popisuje etylénové kopolyméry, ktoré majú úzku distribúciu a vynikajúce napätie taveniny. Tzv. rýchlosť toku taveniny je pre tieto kopolyméry v rozmedzí od 0,001 do 50 g/10 minút (merané pri 190 °C a zaťažení 2,16 kg), to znamená za rovnakých podmienok ako index toku taveniny.

Konečne medzinárodná patentová prihláška PCT číslo WO 94/19381, majiteľ Idemitsu Kosan Co., Ltd., popisuje etylénové kopolyméry odvodené od etylénu a nenasýtených uhľovodíkov s 3 - 20 uhlíkovými atómami, o ktorých sa tu uvádza, že majú dobrú spracovateľnosť s možnosťou kontrolovať rôzne

vlastnosti, ako sú hustota, teplota topenia alebo stupeň kryštalizácie. Tento kopolymér je charakterizovaný tým, že:

- (1) hlavný reťazec kopolyméru neobsahuje kvartérny uhlík,
- (2) aktivačná energia toku taveniny (E_a) je 8 - 20 kcal/mól (1,91 - 4,78 kJ/mól), a
- (3) v prípade porovnania Hugginsovej konštanty "k" tohto kopolyméru s tou istou konštantou lineárneho polyetylénu s rovnakou limitnou viskozitou ako u kopolyméru, pri vykonaní merania viskozity v dekalíne pri teplote 135 °C sa dostane nasledujúca závislosť:

$$1,12 < k_1/k_2 \leq 5$$

(kde k_1 je Hugginsova konštanta kopolyméru a k_2 je Hugginsova konštanta lineárneho polyetylénu).

Podstata vynálezu

Podľa vynálezu bola objavená nová skupina polymérov etylénu s vynikajúcou spracovateľnosťou, porovnateľnou alebo lepšou v porovnaní s nízkohustotnými polyetylénmi vyrábanými pri vysokom tlaku a podobnom indexe toku taveniny. Tieto etylénové polyméry vykazujú jedinečnú kombináciu vlastností, ktoré neboli doteraz známe v prípade polyetylénových materiálov podľa doterajšieho stavu techniky.

Predmetom vynálezu sú etylénové polyméry, ktorých index polydisperzity je aspoň asi 3,0, index toku taveniny MI a index relaxačného spektra RSI sú také, že hodnota $(RSI)(MI^\alpha)$ je väčšia ako asi 26, pričom α je približne 0,7 a index distribúcie dĺžok kryštalizovateľných reťazcov, L_w/L_n je približne 3. Tento etylénový polymér môže byť účinným spôsobom vytlačaný, pričom vykazuje nižší tlak v hlave vytlačacieho stroja a nižšiu vodivosť v porovnaní s nízkohustotnými polyetylénmi alebo v porovnaní s bežne dostupnými polyetylénmi, ktoré sú vyrábané za použitia metalocénov a ktoré sú známe z poslednej doby. Tento etylénový polymér, ktorý môže byť etylénový homopolymér alebo interpolymér etylénu, môže byť využitý pri

výrobe najrôznejších produktov, ako sú fólie pre najrôznejšie využitia, fólie s vysokou transparentnosťou, zmršťiteľné fólie, nanášané obaly, izolácie a obaly drôtov a káblov, zosieťované izolácie elektrických káblov, tvarované produkty získané vstrekom, vyfukovaním alebo odstredivým liatím, polovodivé izolácie a oplášťovanie, pri ktorých sa používajú metódy všeobecne známe z doterajšieho stavu techniky.

Etylénovými polymérmi podľa uvedeného vynálezu môžu byť ako etylénové homopolyméry, tak i interpolyméry etylénu s lineárnymi alebo rozvetvenými vyššími alfa-olefínmi, obsahujúcimi 3 až asi 20 uhlíkových atómov, s hustotami od asi 0,86 do asi 0,95. Medzi vhodné vyššie nenasýtené alfa-nenasýtené uhľovodíky patria napríklad: 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén, 1-oktén a 3,5,5-trimetyl-1-hexén. Diény, hlavne však nekonjugované diény, môžu byť rovnako polymerované s etylénom. Vhodné nekonjugované diény môžu byť lineárne, rozvetvené alebo cyklické uhľovodíkové diény s asi 5 až asi 20 atómami uhlíka. Medzi najmä vhodné diény patrí 1,5-hexadién, 5-vinyl-2-norbornén, 1,7-oktadién a ďalšie podobné diény. Medzi tieto etylénové polyméry rovnako patria napríklad etylén/propylénové kaučuky (EPR), etylén/propylén/ diénové terpolyméry (EPDM) a ďalšie podobné. Ako komonoméry môžu tiež byť využité aromatické zlúčeniny s nenasýtenou vinylovou skupinou, ako sú napríklad styrén a jeho substituované deriváty. Hlavne výhodné etylénové polyméry obsahujú etylén a od 1 do asi 40 hmotnostných percent jedného alebo viacerých komonomérov popísaných vyššie.

Hodnota indexov polydisperzity, nekorigovaná na vetvy s dlhými reťazcami, je pre uvedené etylénové polyméry prinajmenšom približne 3,0, s výhodou prinajmenšom asi 4,0, čo svedčí o tom, že tieto etylénové polyméry majú výhodné široké rozdelenie molekulových hmotností. Index polydisperzity polyméru (PDI) je definovaný ako pomer hmotnostného priemeru molekulovej hmotnosti polyméru k číselnému priemeru molekulovej hmotnosti polyméru (M_w/M_n). Hodnota PDI, nekorigovaná na vetvy s dlhými reťazcami, sa určuje metódou permeačnej gelovej chromatografie (SEC), vykonávanou na prístroji WATERS 150C GPC, s 1,2,4-tri- chlorobenzénom ako mobilnou fázou, pri

teplote 140 °C a pri prietokovej rýchlosti 1 ml/minúta. Rozsah veľkostí pórov u používaných kolón umožňuje separovať podľa molekulovej hmotnosti molekuly v rozsahu od 200 do 10 000 000 daltonov. Na kalibráciu je používaný kalibračný štandard National Institute of Standards Technology NBS 1475, prípadne 1496, špecifikujúci nekorigované rozdelenie molekulových hmotností (za predpokladu lineárnych polymérov).

Uvedené etylénové polyméry majú jedinečné reologické vlastnosti, ktoré prispievajú k tomu, že sa dosiahne vynikajúca pevnosť taveniny, výborné správanie pri preťahovaní v šmyku a prietlačnosť, čo značne uľahčuje ich spracovávanie. Táto lepšia spracovateľnosť sa prejavuje ako pri vytláčaní, tak i v ďalších výrobných procesoch, ako je výroba vyfukovaných fólií, výroba vyfukovaných produktov, extrúzne nanášanie, vrátane nanášania na drôty a káble. Konkrétne je možné uviesť, že tieto etylénové polyméry majú indexy toku taveniny MI a indexy relaxačného spektra RSI také, že pre uvedený polymér platí:

$$(RSI)(MI^\alpha) > \text{približne } 26, \text{ kde } \alpha \text{ je asi } 0,7$$

S výhodou:

$$(RSI)(MI^\alpha) > \text{približne } 30, \text{ kde } \alpha \text{ je asi } 0,7$$

V uvedených vzorcoch MI je index toku taveniny polyméru uvedený v gramoch za 10 minút, stanovený podľa ASTM D-1238, podmienka E, pri 190 °C, a RSI je bezrozmerná hodnota indexu relaxačného spektra polyméru.

Hodnota RSI etylénového polyméru sa určuje tak, že sa najprv vystaví polymér strihovej deformácii a potom sa zmeria jeho reakcia na deformáciu pomocou reometra. Z doterajšieho stavu techniky je známe, že relaxačný modul $G(t)$, prípadne dynamické moduly $G'(\omega)$ a $G''(\omega)$ môžu byť určované ako funkcia času t , prípadne frekvencia (σ), a to na základe odpovede polyméru a mechaniky, prípadne geometrie použitého reometra (pozri J. M. Dealy a K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastic Processing*, vydavateľ Van Nostrand Reinold, 1990, str. 269 - 297). Matematický vzťah medzi dynamickým a statickým modulom predstavuje Fourierova integrálna transformácia, pričom ďalšie súbory dát môžu byť vypočítané pri použití

známeho relaxačného spektra (pozri Wasserman, J. Rheology, Vol. 39, str. 601 - 625 (1995)). Jednotlivé relaxačné spektrum môže byť definované s použitím klasického mechanického modelu ako séria relaxácií alebo "módov", s príslušnou charakteristickou intenzitou ("hmotnosťou") a relaxačným časom. Pri použití takéhoto spektra môžu byť moduly spätne vyjadrené nasledujúcim vzťahom:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\lambda_i)$$

v ktorom:

N je počet módov

g_i a λ_i sú hmotnosť a čas každého módu (pozri J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, vydavateľ John Wiley and Sons, 1980, str. 224 - 263). Relaxačné spektrum môže byť pre polyméry definované za použitia reologického programového vybavenia IRIS, bežne dostupného od IRIS Development. Z vypočítaných distribučných módov v relaxačnom spektre možno vypočítať prvý a druhý moment rozloženia (ktoré sú analogické M_n a M_w) a prvý a druh moment rozloženia molekulových hmotností nasledujúcim spôsobom:

$$g_I = \sum_{i=1}^N g_i / \sum_{i=1}^N g_i / \lambda_i$$

$$g_{II} = \sum_{i=1}^N g_i \lambda_i / \sum_{i=1}^N g_i$$

RSI je definovaný ako g_{II}/g_I .

Pretože hodnota RSI je citlivá na zmenu takých parametrov ako sú rozloženia molekulových hmotností, molekulová hmotnosť, prípadne vetvy s dlhými reťazcami, je tento parameter spoľahlivým indikátorom spracovateľnosti polyméru. So stúpajúcou hodnotou RSI sa zlepšuje spracovateľnosť polyméru.

Etylénové polyméry majú navyše index rozloženia dĺžok kryštalizovateľných reťazcov, L_W/L_n , menej ako asi 3, výhodnejšie však menej ako asi 2, čo naznačuje, že tieto polyméry majú úzke rozloženie komonomérov, a tým i podstatnú homogenitu zloženia. Index rozloženia dĺžok kryštalizovateľných reťazcov je určovaný pomocou eluačnej frakcionácie s rastúcim gradientom teploty (TREF), tak ako je popísaná v publikácii: Wild a kol., J. Polymer Sci., Poly. Phys. Ed., Vol. 20, str. 441 (1982). Zriedený roztok polyetylénu v rozpúšťadle, ako je napríklad 1,2,4-trichlorobenzén (s koncentráciou 1 - 4 mg/ml), sa aplikuje za vysokej teploty na plnenú kolónu. Táto kolóna sa potom nechá pomaly vychladnúť kontrolovanou rýchlosťou 0,1°C/min. na teplotu miestnosti, pričom s klesajúcou teplotou dochádza k postupnej kryštalizácii etylénového polyméru na náplni kolóny podľa vzrastajúceho vetvenia (alebo poklesu kryštalinity). Potom sa kolóna opäť kontrolovane zahrieva pri rýchlosti zvyšovania teploty 0,7 °C/minútu na teplotu vyššiu ako 140 °C pri konštantnom prietoku rozpúšťadla 2 ml/minútu. Polymérové frakcie sú potom vymývané pri stúpajúcej teplote podľa klesajúceho vetvenia (stúpajúcej kryštalinity). Na detekciu koncentrácie eluovaných látok je používaný infračervený koncentračný detektor. Z dát, ktoré poskytne táto eluačná frakcionácia s rastúcim teplotným gradientom (TREF), potom môže byť získaná informácia o frekvencii vetvenia daných komonomérov. Súčasne môžu byť vypočítané dĺžky hlavných reťazcov medzi vetvami (vyjadrené ako L_W a L_n) nasledujúcim postupom. L_W je hmotnostný stred dĺžky reťazca medzi vetvami:

$$L_W = \sum_i w_i L_i$$

a L_n je číselný stred dĺžky reťazca medzi vetvami:

$$L_n = 1/\sum_i (w_i/L_i),$$

kde w_i je hmotnostný podiel polymérnej zložky i s priemernou dĺžkou reťazca L_i medzi dvoma bodmi vetvenia reťazca.

Prípadne je možné úzke rozloženie komonomérov etylénových polymérov určiť použitím diferenciálnej skanovacej kalorimetrie (DSC). Pri DSC sa zisťuje teplota topenia polyméru pomocou diferenciálneho skanovacieho kalorimetra (napr. DSC 2920, na trhu dostupného od firmy Thermal Analysis Instruments, Inc.). Vzorky polyméru (približne 5 mg), uzatvorené do hliníkového puzdra, sa najprv zahrejú na 160 °C rýchlosťou 10°C/minútu a potom sa ochladia na -20 °C opäť rýchlosťou 10 °C/min. Potom nasleduje druhé zahrievanie na 160 °C, rýchlosťou 10 °C/minútu. Najvyššia teplota topenia v priebehu tavenia zodpovedajúca druhej endoterme sa zaznamenáva ako teplota topenia polyméru.

Vlastnosti etylénových polymérov, súvisiace s DSC, sú vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu nasledujúce:

(1) index homogenity DSC, DSC-HI, prinajmenšom okolo 7, s výhodou však okolo 9, a

(2) konštanta kryštalizačnej rýchlosti, CRC, väčšia alebo rovná 1.

DSC-HI je definovaný nasledujúcim vzťahom:

$$\text{DSC-HI} = [(T_{m,\text{heterog.}} - T_m) / (T_{m,\text{heterog.}} - T_{m,\text{homog.}})]^{10}$$

v ktorom:

T_M je najväčšia hodnota teploty topenia etylénového polyméru a

$T_{m,\text{heterog.}}$ a $T_{m,\text{homog.}}$ sú teploty topenia charakteristických vzoriek kompozične heterogénneho a kompozične homogénneho polyetylénu s rovnakou hustotou akú má etylénový polymér. Vzťahy medzi teplotou topenia a hustotou, používané pre charakteristické vzorky heterogénneho a homogénneho polyméru, sú nasledujúce:

homogénne:

$$T_m = -6\,023,5 + 12\,475,3 (\text{hustota}) - 6\,314,6 (\text{hustota})^2$$

heterogénne:

$$T_m = -49,6 + 189,1 (\text{hustota}).$$

Hodnoty CRC etylénových polymérov sú s výhodou rovné alebo väčšie ako 1. CRC je relatívna hodnota vyjadrujúca mieru kryštalizácie za daných podmienok a je definovaná ako:

$$\text{CRC (g/cm}^3\text{)} = (\text{hustota})(T_c/T_{1/2})$$

kde:

T_c je najvyššia hodnota teploty kryštalizácie polyméru a

$T_{1/2}$ je teplota, pri ktorej je 50 hmotnostných percent polyméru v kryštalickom stave. Ako T_c , tak $T_{1/2}$ sa určí z rekryštalizačnej exotermie získanej z DSC meraní neizotermálnych rekryštalizačných procesov. Hustota polyméru sa stanoví podľa ASTM D-1505.

Ďalšou výhodnou vlastnosťou uvedených etylénových polymérov je, že obsahujú aspoň asi 0,3 vetvy s dlhým reťazcom na 1 000 atómov uhlíka hlavného reťazca. To ďalej prispieva k ich vynikajúcej spracovateľnosti. Výhodne tieto etylénové polyméry obsahujú aspoň asi 0,5 vetiev s dlhým reťazcom na 1 000 atómov uhlíka hlavného reťazca. Ešte výhodnejšie obsahujú tieto polyméry 0,7 vetiev s dlhým reťazcom na 1 000 atómov uhlíka reťazca. Obsah vetiev s dlhými reťazcami (LCB) sa meria separačnou chromatografickou metódou SEC viskozimetricky (v roztoku na prístroji Waters 150C GPC od firmy Waters Corporation, s priamo pripojeným diferenciálnym viskozimetrom od firmy Viskotek Corporation), za použitia rovnakých podmienok, ako bolo popísané na inom mieste (pre separačnú gelovú chromatografiu SEC). Pri kalibrácii sa používajú polyetylénové štandardy so známym rozložením molekulovej hmotnosti a so známou vnútornou viskozitou v 1,2,4-trichlorobenzéne pri 140 °C, ako napríklad NBS 1475 alebo 1496. Hodnoty LCB sú odvodené z pomeru viskozít pre vetvený polymér a lineárny polymér s rovnakou molekulovou hmotnosťou (pozri Mirabella, F. M., Jr. a Wild L., Polymer characterization, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 227, 1990, str. 23). Vo vzťahu pomeru viskozity k strednej hodnote mocniny polomeru rotácie rozvetveného polyméru k lineárnemu

polyméru s rovnakou molekulovou hmotnosťou sa používa hodnota epsilon 0,75 (pozri Foster, G. N., MacRury, T. B., Hamielec, A. E., Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials, vydal - J. Cazes a X. Delamere, Marcel Dekker, New York). Tento pomer polomeru rotácie je použitý pri výpočte LCB v Zimm-Stockmayerovom vzťahu (Zimm, B.H. a Stockmayer, W. F., Chem. Phys., Vol. 17, str. 1301, 1949) tak, ako je popísaný v Developments in Polymer Characterization-4, Dawkins, J. V., Vyd. Applied Science, Barking, 1993.

Etylénové polyméry môžu byť vyrobené akýmkoľvek známym procesom polymerácie v suspenzii, roztoku alebo v plynnej fáze za použitia podmienok všeobecne známych v súčasnom stave techniky. Môže byť použitý jeden alebo viacero reaktorov v sérii. Polymerácia v plynnej fáze môže byť vykonaná v jednom alebo viacerých reaktoroch s fluidným lôžkom.

Podobne je možné uviesť, že na prípravu etylénových polymérov podľa uvedeného vynálezu môžu byť použité akékoľvek katalyzátorové zmesi, všeobecne používané pri polymerácii polyetylénu, ako napríklad jeden alebo viacero katalyzátorov Ziegler-Natta, rovnako tak ako z poslednej doby známych metalocénových katalyzátorov, ktoré sú všetky podrobne popísané v literatúre podľa doterajšieho stavu techniky. Na prípravu etylénových polymérov uvedených v tomto vynáleze je možné použiť tiež zmiešané katalyzátorové systémy, odvodené od jednej alebo od rôznych skupín katalyzátorov.

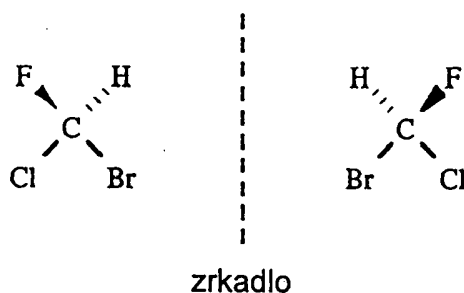
Súčasne však bolo zistené, že výhodné vykonanie procesu prípravy etylénových polymérov môže prebiehať kontaktovaním etylénu a prípadne vyššieho alfa-olefínu za polymeračných podmienok v plynnej fáze za použitia katalytickej kompozície obsahujúcej:

(a) racemické a mezo stereoizoméry mostíkovo viazaných metalocénových katalyzátorov, obsahujúce dva cykloalkadienylové ligandy, viazané mostíkovou väzbou a komplexne koordinované s atómom kovu, pričom každý cykloalkadienylový ligand vykazuje faciálnu chiralitu, a

(b) kokatalyzátor vybraný zo skupiny zahrňujúcej metylaluminoxan a modifikovaný metylaluminoxan.

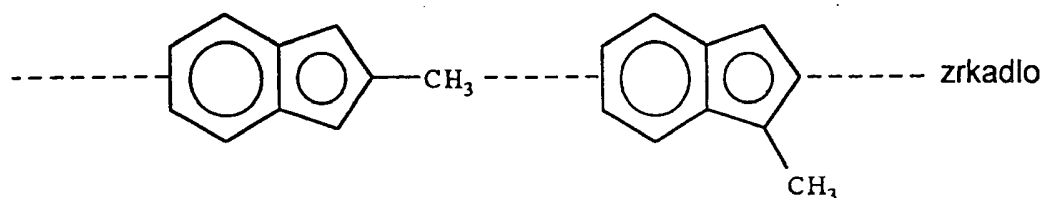
Výhodne môže byť ako atóm kovu použitý titán, zirkónium alebo hafnium. Najvýhodnejšie potom atómom kovu môže byť zirkónium.

Každý z cykloalkadienylových ligandov mostíkovou väzbou spojených metalocénových katalyzátorov vykazuje faciálnu chiralitu. Chiralita je použitá na popis asymetrických molekúl alebo ligandov, ktorých zrkadlové obrazy nemožno prekryť v rovine (majú sa k sebe ako ľavá a pravá ruka). Necyklické molekuly obsahujú chirálne centrá. V nasledujúcom prípade je chirálnym centrom atóm uhlíka:



U cyklických systémov môže existovať rovina chirality, ktorá je základom faciálnej chirality. Kvôli ilustrácii faciálnej chirality je uvedený príklad indenylvého ligandu. Indenylvého ligand môže byť považovaný za cyklopentadienylový ligand obsahujúci dva substituenty spojené tak, že tvoria 6-členný uhlíkový kruh. Nesubstituovaný indenyl (teda cyklopentadienylový ligand obsahujúci iba dva tieto substituenty tvoriace 6-členný kruh) nevykazuje chiralitu. V prípade, že sa do indenylvého ligandu pripojí chirálny substituent, ligand je popisovaný podľa chirality chirálneho centra substituentov. Ale v prípade, kedy je do indenylvého ligandu pripojený jeden či viacero achirálnych substituentov a neexistuje tu rovina symetrie, potom takto substituovaný indenylvého ligand (teda cyklopentadienylový ligand

obsahujúci dva substituenty pripojené tak, aby vznikol 6-členný kruh s jedným alebo viacerými ďalšími achirálnymi substituentmi) vykazujú faciálnu chiralitu:

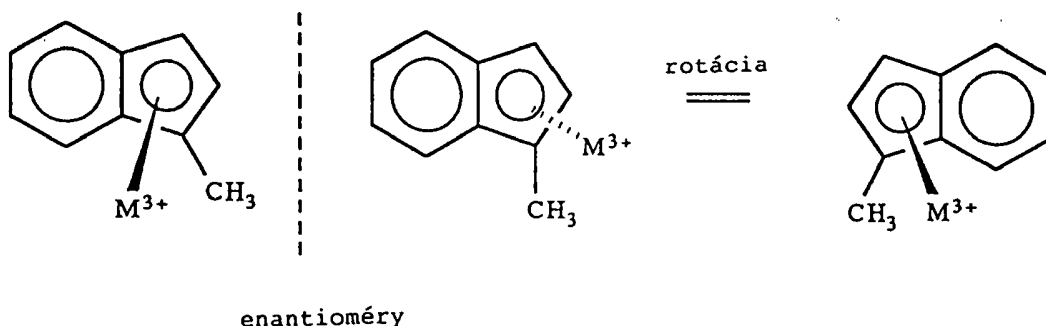


2-metylindenylový ligand
(achirálny)

1-metylindenylový ligand
(faciálne prochirálny)

Vyššie uvedený 2-metylindenylový ligand nemá teda žiadnu chiralitu (faciálnu ani inú), ale 1-metylindenylový ligand má faciálnu prochiralitu.

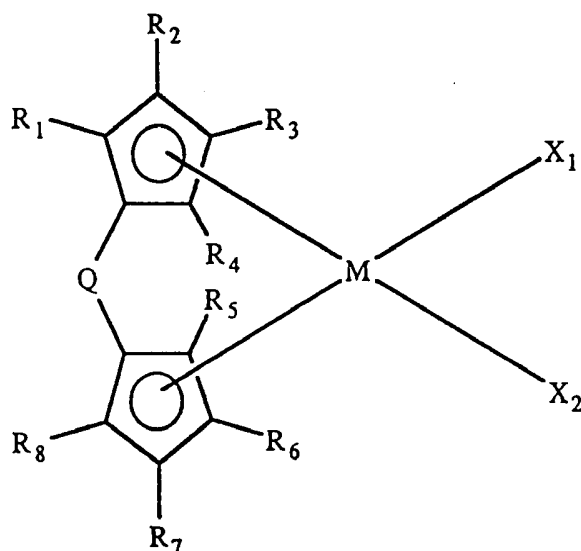
Termín faciálna chiralita znamená, že tu existuje rovnica chiralít, ktorá zahŕňa indenylový ligand. Atóm kovu (M) sa môže koordinačne napojiť na jednu z dvoch chirálnych strán 1-metylindenylového ligandu, čím dochádza k rozlíšeniu medzi dvoma prochirálnymi stranami. Takto vznikajú nasledujúce enantioméry:



V prípade, že sa v molekule vyskytujú dva takéto ligandy, pričom každý má faciálnu chiralitu a je koordinovaný k atómu kovu, môžu vzniknúť štyri možné stereoizoméry: koordinácia kovu zo strany R u každého ligandu (R,R'), koordinácia kovu zo strany S u každého ligandu (S,S'), alebo sa kov môže koordinovať na jednu z obidvoch strán (R,S' a S,R'), kde R,R', S a S' zodpovedajú absolútnej konfigurácii ligandov. Stereoizoméry R,R' a S,S' sa dohromady označujú ako racemické stereoizoméry, zatiaľ čo stereoizoméry R,S' a S,R' sú označované ako mezo stereoizomérna forma.

V prípade, že výhodná kompozícia katalyzátorov obsahuje mostíkové metalocénové katalyzátory, obsahujúce cykloalkadienylové ligandy s faciálnou chiralitou, je nevyhnutné, aby v tejto katalytickej kompozícii boli prítomné v nezanedbateľných množstvách ako racemické stereoizoméry, tak i mezo forma. Pri vykonávaní polymerácie sú vo výhodnom vyhotovení obsiahnuté ako racemické, tak i mezo stereoizomérne formy v množstve väčšom ako asi 6 hmotnostných percent, ešte výhodnejšie v množstve väčšom ako asi 10 hmotnostných percent z celkového množstva mostíkových metalocénových katalyzátorov obsahujúcich cykloalkadienylové ligandy s faciálnou chiralitou. Toto množstvo je nezávislé od pomeru racemického stereoizoméru k mezo stereoizoméru, ktoré sú prítomné v metalocénovom katalyzátore s mostíkovou väzbou, obsahujúcim cykloalkadienylové ligandy s faciálnou chiralitou predtým, ako sú kombinované s metylaluminom alebo modifikovaným metylaluminom ako kokatalyzátorom, za vzniku aktivovanej katalyzátorovej zmesi.

Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu má metalocénový katalyzátor s mostíkovou väzbou obsahujúcou dva cykloalkadienylové ligandy s faciálnou chiralitou, nasledujúci vzorec:



v ktorom:

R_1 a R_8 sú rovnaké alebo rozdielne jednoväzobné substituenty, vybrané zo súboru zahrňujúceho alkylovú skupinu, arylovú skupinu, alkylarylovú skupinu, arylalkylovú skupinu, atóm vodíka, halogénu alebo hydrogénkarboxy skupinu, pričom ľubovoľné dva zo substituentov R_1 až R_8 môžu byť spojené za vzniku 4 - 8 členného kruhu tak, že keď $R_1 = R_4$, potom sa R_2 nerovná R_3 a pokiaľ $R_2 = R_3$, potom sa R_1 nerovná R_4 a ak $R_5 = R_8$, potom sa R_6 nerovná R_7 a ak $R_6 = R_7$, potom sa R_5 nerovná R_8 , kde symbol "=" označuje ako chemickú, tak i stereochemickú ekvivalenciu,

Q je dvojitväzobný substituent vybraný zo súboru zahrňujúceho alkylidénové skupiny, dialkylsilylénové skupiny, dialkygermylénové skupiny a cykloalkylidénové skupiny,

M je prechodný kov vybraný zo skupiny 4 periodickej tabuľky s výhodou zirkónium alebo hafnium, a

X_1 a X_2 sú rovnaké alebo rozdielne jednoväzobné ligandy vybrané zo súboru zahrňujúceho alkylovú skupinu, arylovú skupinu, alkylarylovú skupinu, arylalkylovú skupinu, atóm vodíka, halogénu, hydrogénkarboxylovú skupinu, aryloxyskupinu, dialkylamidovú skupinu, karboxylovú skupinu, tioátovú skupinu a tioaryloxyskupinu.

Nasledujúce zlúčeniny sú ilustratívne, ale nevyčerpávajúce príklady vhodných metalocénových katalyzátorov obsahujúcich dva cykloalkadienylové ligandy s faciálnou chiralitou:

dimetylsilylénbis(indenyl)zirkóniumdichlorid,
 etylénbis(indenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkóniumdichlorid,
 etylénbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-
 zirkóniumdichlorid,
 metylfenylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2,4,7-trimetylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 etylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 etylénbis(2-metyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-
 zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metyl-4-izopropylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metyl-4-naftylindenyl)zirkóniumdichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumchloridfenoxid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdifenoxid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkónium-bis(dimetylamid),
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumbis(benzoát),
 etoxid dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumchloridu,

dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumdietoxid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkónium-bis(cyklohexánoxid,
 dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkóniumkatecholát,
 dimetylsilylénbis(2,4-dimetylcyklopentadienyl)zirkónium-
 dichlorid,
 dimetylsilylénbis(2-metyl-4-t-butylcyklopentadienyl)-
 zirkóniumdichlorid, a
 etylénbis(2,4-dimetylcyklopentadienyl)zirkóniumdichlorid.

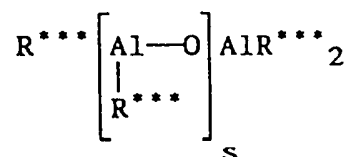
Metalocénovým katalyzátorom s mostikovou väzbou môže byť vo výhodnom vyhotovení dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)zirkónium- dichlorid, definovaný vyššie uvedeným vzorcom, v ktorom ako R_1 , tak i R_5 predstavujú metylové skupiny; R_2 a R_6 znamenajú atóm vodíka; R_3 a R_4 sú spojené a tvoria skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$; R_7 a R_8 sú spojené a tvoria skupinu $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$; Q je dimetylsilylénová skupina; M je atóm zirkónia a X_1 a X_2 sú dva chloridové anióny.

Metalocénový katalyzátor s mostikovou väzbou môže byť pripravený niektorou z rôznych známych metód. Táto metóda prípravy nie je dôležitá. Napríklad je možné uviesť postup prípravy uvedený napríklad v publikácii: A. Razavi a J. Ferrara, J. Organomet. Chem., 435, 299 (1992) a K. P. Reddy a J. L. Peterson, Organometallics, 8, 2107 (1989). Jedna z týchto metód sa vykonáva tak, že sa najprv k reakcii dvoch ekvivalentov, prípadne substituovaného cyklopentadiénu s kovovým deprotonačným činidlom, ako je napríklad alkyllítium alebo hydrid draselný, v organickom rozpúšťadle, akým je napríklad tetrahydrofurán, tento roztok potom reaguje s roztokom jedného ekvivalentu dvojnásobnej halogénovanej látky ako je napríklad dichlórdimetylsilán. Výsledný ligand je následne izolovaný metódami všeobecne známymi z doterajšieho stavu techniky v tomto odbore (ako je napríklad destilácia alebo kvapalinová chromatografia), načo sa vykoná reakcia s dvoma ekvivalentmi kovového deprotonačného činidla, ako

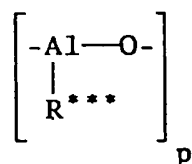
napríklad činidla uvedeného vyššie a potom nasleduje reakcia s jedným ekvivalentom chloridu titaničitého, zirkoničitého alebo hafničitého, ktoré môžu byť prípadne koordinačne viazané s molekulami donorových ligandov, ako je napríklad tetrahydrofurán) v organickom rozpúšťadle. Výsledný metallocénový katalyzátor s mostíkovou väzbou sa potom izoluje metódami všeobecne známymi podľa doterajšieho stavu techniky, ako sú napríklad rekryštalizácia alebo sublimácia.

V alternatívnom vyhotovení je možné postup výroby metallocénového katalyzátora vykonať tak, že sa do reakcie najprv uvedie jeden ekvivalent prípadne substituovaného cyklopentadiénu s jedným ekvivalentom kovového deprotonačného činidla v organickom rozpúšťadle ako je uvedené vyššie, pričom nasleduje reakcia s jedným ekvivalentom látky obsahujúcej nenasýtený päťčlenný uhľovodíkový kruh, na ktorom sú exocyklicky pripojené skupiny prístupné nukleofilnému ataku, ako napríklad dialkylfulvén. Takto získaný reaktívny roztok sa potom hydrolyzuje vodou a ligand sa izoluje všeobecne známymi metódami podľa doterajšieho stavu techniky. Jeden ekvivalent ligandu potom reaguje s dvoma ekvivalentmi kovového deprotonačného činidla, ktoré bolo uvedené vyššie, a získaný výsledný roztok potom reaguje s jedným ekvivalentom chloridu titaničitého, zirkoničitého alebo hafničitého, ktoré môžu byť koordinačne viazané s molekulami donorových ligandov, ako je napríklad tetrahydrofurán, v organickom rozpúšťadle. Výsledný metallocénový katalyzátor s mostíkovou väzbou sa potom izoluje metódami všeobecne známymi z doterajšieho stavu techniky.

Uvedeným kokatalyzátorom môže byť metylaluminoxan (MAO) alebo modifikovaný metylaluminoxan (MMAO). Aluminoxany patria medzi veľmi dobre známe látky z doterajšieho stavu techniky a pozostávajú z oligomérnych lineárnych alkylaluminoxanov reprezentovaných vzorcom:



a oligomérnych cyklických alkylaluminoxanov vzorca:



v ktorom

s je 1 - 40, s výhodou 10 - 20,

p je 3 - 40, s výhodou 3 - 20, a

R^{***} je alkylová skupina obsahujúca 1 - 12 uhlíkových atómov, s výhodou metylová skupina alebo arylový zvyšok, ako je napríklad nesubstituovaný fenylový alebo naftylový zvyšok.

V prípade metylaluminoxanov je R^{***} v obidvoch bezprostredne vyššie uvedených vzorcoch metylová skupina. V prípade modifikovaných metylaluminoxanov môže byť R^{***} zmes metylovej skupiny a alkylových skupín obsahujúcich 2 až 12 atómov uhlíka, kde metylová skupina je obsiahnutá v množstve asi 20 až asi 60 hmotnostných percent skupín R^{***} .

Aluminoxany môžu byť pripravené mnohými rôznymi spôsobmi. Všeobecne sa pri príprave aluminoxanov, pri ktorej sa vychádza z trimetylalumínia a vody, získa zmes lineárnych a cyklických aluminoxanov. Alkylalumíniové zlúčeniny môžu byť napríklad spracované pôsobením vody vo forme vlhkého rozpúšťadla. Pri inom spôsobe sa alkylalumíniové zlúčeniny, ako je napríklad trimetylalumínium, uvedú do kontaktu s hydratovanou soľou, ako je napríklad hydratovaný síran železnatý. Táto druhá metóda je založená na spracovávaní zriedeného roztoku trimetylalumínia, napríklad v toluéne, suspenziou heptahydrátu síranu železnatého. Metylaluminoxany je možné rovnako získať reakciou tetraalkyldialuminoxanov, obsahujúcich alkylové skupiny s dvoma atómami uhlíka alebo vyššie alkylové skupiny, s menším množstvom ako je

stechiometrický prebytok trimetylalumínia. Syntézu metylaluminoxanov je možné rovnako vykonať reakciou trialkylalumíniových zlúčenín alebo tetraalkyldialuminoxanov, obsahujúcich alkylové skupiny s dvoma alebo viacerými atómami uhlíka, s vodou za vzniku polyalkylaluminoxanov, ktoré následne reagujú s trimetylalumíniom. Ďalšie modifikované metylaluminoxany, obsahujúce ako metylové, tak i vyššie alkylové skupiny, môžu byť syntetizované reakciou polyalkylaluminoxanov obsahujúcich alkylové skupiny s dvoma alebo viacerými atómami uhlíka, s trimetylalumíniom, pričom potom nasleduje reakcia s vodou, ako je uvedené napríklad v patente Spojených štátov amerických č. 5 041 584.

Množstvo metalocénového katalyzátora s mostíkovou väzbou a kokatalyzátora, ktoré sa používajú v týchto katalyzátorových zmesiach, sa môžu odlišovať v širokom rozmedzí. Katalyzátorová zmes je s výhodou prítomná v reakčnej zmesi v takom množstve, aby množstvo prechodného kovu bolo prinajmenšom asi 0,000001 percenta hmotnostného, ale s výhodou asi 0,00001 hmotnostného percenta, vzťahujúc na celkovú hmotnosť etylénu a ďalších monomérov. Molárny pomer atómov hliníka, obsiahnutý v metylaluminoxane alebo modifikovanom metylaluminoxane k atómom kovu, ktorý je obsiahnutý v metalocéne s mostíkovou väzbou, je zvyčajne v rozmedzí od asi 2 : 1 do asi 100 000 : 1, s výhodou v rozmedzí od asi 10 : 1 do asi 10 000 : 1, najvýhodnejšie však od asi 30 : 1 do asi 2 000 : 1.

Katalyzátorová zmes môže alebo nemusí byť nanosená na nosič. V prípade katalyzátorovej zmesi nanasej na nosiči môže byť ako metalocénový katalyzátor s mostíkovou väzbou, tak kokatalyzátor impregnovaný alebo uložený na povrchu inertného substrátu, ktorým môže byť napríklad oxid kremičitý, oxid hlinitý, chlorid horečnatý, polystyrén, polyetylén, polypropylén alebo polykarbonát, a to takým spôsobom, že katalyzátorová zmes tvorí 1 až 90 hmotnostných percent celkovej hmotnosti katalyzátorovej zmesi a nosiča.

Polymerácia sa vo výhodnom vyhotovení vykonáva v plynnej fáze v miešanom reaktore alebo v reaktore s fluidným lôžkom, za použitia vybavenia

a procedúr všeobecne známych zo súčasného stavu techniky. Vo výhodnom vyhotovení možno použiť tlaky vyššie ako je tlak atmosferický v rozmedzí od 6,895 kPa do 6,895 MPa, s výhodou v rozmedzí od 344,75 kPa do 2,758 MPa, optimálne však v rozsahu od 689,5 kPa do 2,0685 MPa a teploty v rozmedzí od 30 °C do 130 °C, s výhodou v rozmedzí od 65 °C do 110 °C. Etylén a prípadné ďalšie monoméry sú uvedené do kontaktu s účinným množstvom katalyzátorovej zmesi pri teplote a tlaku, ktoré sú schopné iniciovať polymeračný proces.

Vhodné reakčné systémy pre polymeráciu v plynnej fáze sú tvorené reaktorom, do ktorého sa pridávajú monoméry a katalyzátorová zmes, ktorý obsahuje lôžko vznikajúcich polyetylénových častíc. Vynález nie je limitovaný žiadnym špecifickým typom reaktora na vykonávanie reakcií v plynnej fáze. Napríklad je možné uviesť, že bežný postup, prebiehajúci za použitia fluidného lôžka, sa vykonáva kontinuálnym spôsobom vedením spojitého prúdu plynu, ktorý obsahuje jeden alebo viacero monomérov, reaktorom s fluidným lôžkom za reakčných podmienok a v prítomnosti katalyzátorovej zmesi takou rýchlosťou, ktorá umožňuje udržiavať lôžko pevných častíc v suspendovanom stave. Prúd plynu obsahujúci nezreagované monoméry je kontinuálne odvádzaný z reaktora, stláčaný, ochladzovaný a recyklovaný späť do reaktora. Produkt je z reaktora odoberaný a nový monomér je pridávaný k recyklovanému prúdu plynu.

V tomto procese môžu byť použité i ďalšie všeobecne používané aditíva, pokiaľ však nepriaznivým spôsobom nezasahujú do epimerácie racemickej a mezo formy stereoizomérov metalocénových katalyzátorov s mostíkovou väzbou.

V prípade, že sa použije vodík ako činidlo pre prenos reťazca, je tento vodík prítomný v danom procese v množstve od približne 0,001 mólov do asi 10 mólov na celkový obsah vstrekaných monomérov. V prípade systémov vyžadujúcich kontrolu teploty, môže byť v plynnom prúde reakčnej zmesi prítomný akýkoľvek ďalší plyn, pokiaľ je inertný ku katalyzátorovej zmesi a reakčným zložkám.

Aplikované môžu byť tiež organokovové látky vychytávajúce katalyzátorové jedy, a tým zvyšujúce aktivitu katalyzátorov. Príkladom takýchto látok sú alkylkovové zlúčeniny, výhodne potom alkylhlinité zlúčeniny, najvýhodnejšie triizobutylalumínium tri-n-hexylalumínium. Použitie takýchto vychytávajúcich látok je všeobecne známe z doterajšieho stavu techniky.

Etylénové polyméry môžu byť miešané s ďalšími polymérmi a polymérnymi materiálmi podľa potreby za použitia techník všeobecne známych z doterajšieho stavu techniky. Navyše môžu byť do etylénového polyméru podľa vynálezu podľa potreby pridávané a primiešavané rôzne aditíva a ďalšie činidlá ako napríklad tepelné a fotooxidačné stabilizátory vrátane fenolických stericky chránených antioxidantov, chránených amínových stabilizátorov svetla, arylfosfitov a fosfonitov, zosieťovacích činidiel ako je dikumylperoxid, farbivá vrátane uhlíkovej čiernej a oxidu titaničitého, mazadlá vrátane solí kyseliny stearovej s kovmi, činidlá zlepšujúce spracovanie, ako sú fluoroelastoméry, klzné prostriedky, vrátane oleylamidu a erucylamidu, antiblokovacie činidlá pre fólie, činidlá na ľahké vyberanie z foriem vrátane mastenca a oxidu kremičitého s kontrolovanou veľkosťou častíc, nadúvacie činidlá, prísady spomaľujúce horenie a ďalšie všeobecne používané prísady.

Etylénové polyméry, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, sú vhodné na výrobu najrôznejších produktov, ako sú napríklad fólie vrátane vysoko transparentných a zmrštiteľných fólií, obaly nanášané vytlačaním, izolácia drôtov, káblov a opláštenia, zosieťované izolácie elektrických káblov, tvarované produkty vyrábané vstrekaním, vyfukovaním, odstredivým liatím, vytlačané rúrky, hadice, profilové výrobky a dosky, izolácie a polovodivé plášte a/alebo ochranné vrstvy. Metódy výroby týchto produktov sú z doterajšieho stavu techniky všeobecne známe.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Etylénové polyméry so zlepšenou spracovateľnosťou, ich postup prípravy a vlastnosti, budú v ďalšom podrobne popísané s pomocou

konkrétnych príkladov vyhotovenia, ktoré sú iba ilustratívne a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

Na priložených obrázkoch sú zobrazené niektoré grafické závislosti, pričom jednotlivé obrázky znázorňujú:

Obrázok 1: graf závislosti $(RSI)(MI^a)$ na indexe toku taveniny (MI) etylénových polymérov podľa tohto vynálezu a rôznych ďalších polyetylénov.

Obrázok 2: graf závislosti konštanty kryštalizačnej rýchlosti (CRC) od hustoty etylénových polymérov uvedených v tomto vynáleze a rôznych ďalších polyetylénov.

Rad etylénových polymérov pripravených podľa vynálezu (príklady 1 - 35) bol porovnávaný so vzorkami známych polyetylénov s ohľadom na ich najrôznejšie vlastnosti, vrátane indexu polydisperzity (PDI), indexu distribúcie dĺžok kryštalizovateľných reťazcov (L_w/L_n), index toku taveniny (MI) a $(RSI)(MI^a)$, kde a je približne 0,7. Navyše boli porovnávané vetvy s dlhým reťazcom (LCB), index homogenity DSC, (DSC-HI) a konštanta kryštalizačnej rýchlosti (CRC).

Etylénové polyméry v príkladoch 1 - 35 boli vyrobené v plynnej fáze za použitia reaktora s fluidným lôžkom s nominálnym priemerom 35,6 cm, v ktorom výška lôžka bola 3,048 metra. Na prípravu týchto polymérov podľa uvedených príkladov bola použitá katalyzátorová zmes, ktorá obsahovala racemické a mezo izoméry dimetylsilylénbis(2-metylindenyl)-zirkóniumdichlorid a ako kokatalyzátor metylaluminoxan nanosený na silikageli.

Porovnávacie príklady A - E uvádzajú niektoré polyolefinové plastoméry typu AFFINITY, komerčne dostupné od Dow Chemical Company, ako je uvedené v tabuľke 1.

Porovnávacie príklady F - J uvádzajú niektoré lineárne polyméry EXACT komerčne dostupné od Exxon Chemicals, ako je uvedené v tabuľke 1.

Porovnávacie príklady K - M uvádzajú polyetylény pripravené radikálovou polymeráciou za vysokého tlaku. Tieto nízko hustotné polyetylény boli vyrobené v rúrkových reaktoroch za vysokého tlaku a za použitia viacerých organických iniciátorov, tlakov dosahujúcich až 300 MPa a teplôt dosahujúcich až 320 °C. Proces výroby týchto nízko hustotných polyetylénov, vyrábaných pri vysokom tlaku, je podobný postupu známemu z literatúry, pozri napríklad publikácia: Zabinski a kol., Polymer, 33, č. 11, 2243, 1992.

Porovnávacie príklady N a O uvádzajú komerčne vyrábané lineárne nízko hustotné polyetylény, vyrobené procesom UNIPOL (Union Carbide Corp.) v plynnej fáze v reaktore s fluidným lôžkom. Týmito polyetylénmi sú etylénové kopolyméry buď s 1-buténom alebo s 1-hexénom, vyrobené za použitia katalyzátora Ziegler-Natta, tak ako je to popísané v patente Spojených štátov amerických č. 4 302 565.

Porovnávacie príklady P - R uvádzajú nízko hustotné polyetylény, vyrobené v plynnej fáze v reaktore s fluidným lôžkom v stupňovom usporiadaní a za použitia katalyzátora Ziegler-Natta.

Molekulové hmotnosti, rozloženie molekulových hmotností a vetvy s dlhými reťazcami (LCB) boli určované gelovou permeačnou chromatografiou, ako bude uvedené ďalej. Chromatografický prístroj WATERS 150C GPS bol vybavený kolónou so sorbentom so zmiešanou veľkosťou pórov na meranie molekulových hmotností, s následne pripojeným viskozimetrom VISKOTEK 150R na priame meranie viskozity. Pre permeačnú chromatografiu (SEC) alebo separačnú chromatografiu bola použitá 25 cm dlhá predkolóna firmy Polymer Labs s nominálnou veľkosťou pórov 50 Å ($5 \cdot 10^{-9}$ m), nasledovaná troma 25 cm dlhými kolónami Shodex A-801 M/S (Showa) kvôli dosiahnutiu rozdelenia molekulových hmotností etylénových polymérov v rozmedzí od 200 do 10 000 000 daltonov. Všetky kolóny obsahovali ako náplň porézny poly(styrén-divinylbenzén). Ako rozpúšťadlo na prípravu roztokov polymérov i ako mobilná fáza pri chromatografii bol použitý 1,2,4-trichlorobenzén. Všetky merania boli vykonávané pri teplote $140 \pm 0,2$ °C. Analógový signál detektorov hmotnosti a viskozity bol použitý ako vstupné dáta pre počítačový

systém. Takto zhromaždené dáta boli potom spracované štandardným programovým vybavením komerčne dostupným z rôznych zdrojov (Waters Corporation a Viskotek Corporation) na nekorigované rozdelenie molekulových hmotností. Pri kalibrácii bola použitá kalibračná metóda MWD (pozri W. W. Yau, J. J. Kirkland a D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, vydavateľ Wiley, 1979, str. 289 - 313). Pre túto metódu je však potrebné vo vzťahu k MW poznať dva ďalšie štatistické údaje, a to číselný a hmotnostný stred hodnôt MW u kalibračného polyméru. Na základe kalibrácie MW sa eluačný objem prevedie na molekulovú hmotnosť predpokladaného lineárneho etylénového polyméru.

Detailná diskusia metodológia SEC-viskozimetrickej techniky a rovníc na prevod SEC a viskozimetrických hodnôt na hodnoty udávajúce vetvy s dlhými reťazcami a korigované molekulové hmotnosti je uvedený v článku Mirabella a Wilda, ako je uvedené vyššie.

Zisťovanie hodnôt DSC a TREF bolo vykonané rovnakým spôsobom ako bolo uvedené hore.

Reologické merania boli vykonané metódou dynamického oscilačného strihu, s použitím novo vyvinutého modelu Weisenbergrovho reogoniometra, komerčne dostupného od TA Instruments. Merania boli vykonávané v móde paralelnej roviny v dusíkovej atmosfére pri 190 °C. Veľkosť vzoriek bola v rozsahu od 1 100 do 1 500 mm a priemeru 4 cm. Frekvenčné ohybové merania boli vykonávané v rozsahu frekvencií od 0,1 do 100 sek⁻¹ s 2 % výkyvovou amplitúdou. Točivý moment odpovede bol vykonaný pomocou programového vybavenia reometra TA Instrument na hodnotu dynamického modulu a dynamickej viskozity pri každej frekvencii. Diskrétne relaxačné spektrá boli extrapolované na údaje dynamického modulu pre každú vzorku pomocou komerčného programového vybavenia IRIS.

Výsledky uvedené v tabuľke 1 demonštrujú, že iba etylénové polyméry, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, vykazujú jedinečnú kombináciu indexu polydisperzity, ktorá je aspoň asi 3,0, ďalej indexu toku taveniny MI a indexu relaxačného spektra RSI, ktoré dávajú podľa vzorca $(RSI)(MI^a)$ hodnotu

väčšiu ako asi 26, pokiaľ a je približne 0,7 a indexu distribúcie dĺžok kryštalizovateľných reťazcov L_w/L_n , ktorý je menší ako asi 3. Obrázok 1 znázorňuje závislosť $(RSI)(MI^\alpha)$, kde α je približne 0,7, na hodnotách MI uvedených v tabuľke 1.

Naviac iba etylénové polyméry, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, majú hodnotu CRC väčšiu alebo rovnú 1. Obrázok 2 znázorňuje grafické závislosti hodnôt CRC od údajov s hustotou z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Príklad	Polymér	I2 df/min	MFR	Hustota ASTM
1	Vynález	2,63	51,66	0,9073
2	Vynález	3,06	51,19	0,9252
3	Vynález	2,26	57,21	0,9090
4	Vynález	2,34	60,21	0,9293
5	Vynález	2,29	52,87	0,9227
6	Vynález	2,38	52,27	0,9240
7	Vynález	2,09	50,46	0,9183
8	Vynález	2,66	51,12	0,9241
9	Vynález	1,97	50,49	0,9182
10	Vynález	1,87	95,24	0,9095
11	Vynález	1,34	65,05	0,9235
12	Vynález	0,56	91,76	0,9231
13	Vynález	0,30	118,00	0,9200
14	Vynález	0,88	83,10	0,9210
15	Vynález	1,71	62,43	0,9236
16	Vynález	1,90	53,00	0,9240
17	Vynález	1,99	51,00	0,9230
18	Vynález	1,52	56,00	0,9170
19	Vynález	1,75	53,90	0,9165

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Hodnoty korigované podľa SEC				
	Mn	Mw	PDI	IV Vnútorná viskozita (dL/g)	LCB Frekv. na 1000C
1	17265	97917	5,66	1,02	1,6
2	15491	101788	6,57	1,02	1,4
3	17059	102288	5,98	1,01	1,5
4	14856	109186	7,35	1,05	1,4
5	16038	106594	6,65	1,08	0,9
6	16150	102100	6,32	1,07	0,7
7	18722	102693	5,49	1,10	0,8
8					
9					
10	16884	108938	6,44	1,00	2,2
11					
12					
13	18577	150391	8,09	1,36	0,3
14	16865	114738	6,80	1,18	0,8
15	14708	88958	6,05	1,10	0,6
16	15530	90206	5,81	1,05	0,9
17	16150	102100	6,32	1,07	0,9
18	18026	89669	4,97	1,11	0,7
19					

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Hodnoty nekorigované podľa SEC		
	Mn Nekor.	Mw Nekor.	PDI Nekor.
1	17100	66500	3,89
2	15300	65700	4,29
3	16900	67600	4,
4	15500	71700	4,63
5	16700	71600	4,29
6	16900	68200	4,04
7	19700	70650	3,59
8			
9			
10	16700	69600	4,17
11			
12			
13	21200	104100	4,91
14	18200	82900	4,55
15	16500	69800	4,23
16	17200	69500	4,04
17			
18	20300	72100	4,55
19	17500	71600	4,09

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Polymér	I2 df/min	MFR	Hustota ASTM
20	Vynález	1,40	69,06	0,9096
21	Vynález	6,43	-	0,9230
22	Vynález	5,81	-	0,9230
23	Vynález	5,57	52,00	0,9235
24	Vynález	5,73	50,00	0,9230
25	Vynález	1,70	30,00	0,9210
26	Vynález	22,35	28,00	0,9205
27	Vynález	2,11	78,50	0,9207
28	Vynález	12,60	52,00	0,9300
29	Vynález	0,69	97,00	0,9133
30	Vynález	0,79	132,00	0,9306
31	Vynález	1,52	69,00	0,9218
32	Vynález	2,07	65,00	0,9184
33	Vynález	0,74	92,00	0,9203
34	Vynález	0,15	305,00	0,9167
35	Vynález	4,63	63,70	0,9235
A	AFFINITY FM1570	1,00	0,00	0,9150

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Hodnoty korigované podľa SEC				
	Mn	Mw	PDI	IV Vnútorná viskozita (DL/g)	LCB Frekv. na 1000C
20	15180	99053	6,52	1,05	0,8
21	9109	71112	7,81	0,92	1,0
22	10780	86100	7,99	0,8	4,5
23	10052	76732	7,63	0,91	1,2
24	10388	74763	7,2	0,94	1,2
25	8434	57640	6,83	0,79	2,3
26	10265	55901	5,45	0,76	4,5
27	10283	67387	6,55	1,28	0,0
28	9271	68797	7,44	0,95	5,5
29	16369	100178	6,12	10,18	0,8
30	11478	110509	9,63	1,18	0,5
31	15094	100188	6,64	1,14	0,3
32	13372	103089	7,71	1,08	1,3
33	13618	124234	9,12	1,24	0,5
34	18769	201369	10,73	1,6	0,3
35	9838	84125	8,28	1,03	0,5
A		70783	2,3		

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Polymér	I2 df/min	MFR	Hustota ASTM
B	AFFINITY H1030FLDEP	2,50	0,00	0,9350
C	AFFINITY PL1840	1,00	0,00	0,9080
D	AFFINITY PL1845	3,50	0,00	0,9100
E	AFFINITY PL1880	1,00	0,00	0,9020
F	EXACT-2010	1,55	0,00	0,9250
G	EXACT-3006	1,50	0,00	0,9090
H	EXACT-4001	4,00	0,00	0,8950
I	EXACT-4003	9,20	0,00	0,8950
J	EXACT-4024	3,80	0,00	0,0000
K	HP-LDPE	0,10	0,00	0,9200
L	HP-LDPE	0,20	0,00	0,9210
M	HP-LDPE	1,90	0,00	0,9230
N	LLDPE	1,00	0,00	0,9180
O	LLDPE	1,00	0,00	0,9180
P	Staged Reactor PE	0,80	0,00	0,9230
Q	Staged Reactor PE	0,70	0,00	0,9210
R	Staged Reactor PE	0,00	0,00	0,0000

Tabuľka 1, pokračovanie

Príklad	Hodnoty korigované podľa SEC				
	Mn	Mw	PDI	IV Vnútorná viskozita (DL/g)	LCB Frekv. na 1000C
B		60059	2,16		
C		72588	2,22		
D		57486	2,15		
E		76481	2,3		
F	47187	95790	2,03		
G	47525	84120	1,77		
H	32631	66240	2,03		
I	27395	54790	2		
J					
K	20764	125000	6,02		
L	18212	124390	6,83		2,7000
M	16207	70500	4,35		1,9
N					
O					
P					
Q					
R					

Tabuľka 1 - časť 2

Príklad	Polymér	T _m (C)	T _c (C)	T _m heterog.	T _m homog.
1	Vynález	93,07	81,24	121,97	97,20
2	Vynález	113,14	103,55	125,36	113,38
3	Vynález	95,16	84,04	122,29	98,91
4	Vynález	115,95	106,10	126,13	116,52
5	Vynález	111,35	101,82	124,88	111,36
6	Vynález	112,32	102,64	125,13	112,42
7	Vynález	108,13	97,91	124,05	107,62
8	Vynález	111,64	102,70	125,15	112,50
9	Vynález	108,12	97,97	124,03	107,54
10	Vynález	96,41	85,69	122,39	99,41
11	Vynález	111,75	102,96	125,03	112,02
12	Vynález	112,48	103,38	124,96	111,69
13	Vynález	113,46	100,82		
14	Vynález	113,08	100,22		
15	Vynález	112,86	100,22	125,05	112,10
16	Vynález	112,14	99,81		
17	Vynález				
18	Vynález	108,45	95,81		
19	Vynález				
20	Vynález	96,27	92,05	122,41	99,51
21	Vynález				
22	Vynález				
23	Vynález				
24	Vynález				

Tabuľka 1 - časť 2, pokračovanie

Príklad	DSC-HI 10=homog/ 0=heterog	CRC index	Lw/Ln	RSI (sec) pri 190°C	(RSI) (MI ^α) α=0,74 pri 190°C
1	10,0		2,30	16,53	36,23
2	10,0	1,021	1,98	18,53	39,57
3	10,0		1,64	19,81	37,77
4	10,0	1,023	1,61	26,88	43,15
5	10,0	1,026	1,53	22,28	34,35
6	10,0	1,024	1,45	21,35	35,58
7	9,7	1,022	1,26	20,54	31,67
8	10,0	1,026	1,67	21,40	34,34
9	9,6	1,021	1,90	21,59	29,10
10	10,0		1,77	23,97	33,89
11	10,0	1,025	1,63	36,91	34,15
12	9,4	1,016	2,04	63,88	26,30
13			2,05		
14			1,63		
15	9,4		1,82		
16			1,59		
17			1,45	24,08	40,14
18			1,67		
19					
20	10,0		1,60		
21				12,63	49,59
22				11,49	41,98
23				12,51	44,52
24				14,73	53,12

Tabuľka 1 - časť 2, pokračovanie

Príklad	Polymér	T _m (C)	T _c (C)	T _m heterog.	T _m homog.
25	Vynález				
26	Vynález				
27	Vynález	113,58	101,29		
28	Vynález	117,79	106,66		
29	Vynález	114,19	101,34		
30	Vynález	118,89	106,88		
31	Vynález	112,05	100,00		
32	Vynález	110,18	98,47		
33	Vynález	112,00	99,64		
34	Vynález	107,85	98,41		
35	Vynález	110,94	99,86		
A	AFFINITY FM1570	110,90	94,77	123,43	104,66
B	AFFINITY HF1030	125,20	111,12	127,21	120,52
C	AFFINITY PL1840	105,50	89,01	122,10	97,91
D	AFFINITY PL1845	104,80	86,06	122,48	99,90
E	AFFINITY PL1880	100,80	82,29	120,97	91,64
F	EXACT-2010	118,40	104,19	125,32	113,22
G	EXACT-3006	104,40	87,11	122,29	98,91
H	EXACT-4001	82,90	63,41	119,64	83,74

Tabuľka 1 - časť 2, pokračovanie

Priklad	DSC-HI 10=homog/ 0=heterog	CRC index	Lw/Ln	RSI (sec) pri 190°C	(RSI) (MI ^α) α=0,74 pri 190°C
25				4,28	37,06
26				4,59	45,41
27		1,039	1,41	23,20	40,08
28		1,045	2,27	6,93	44,84
29		1,119	1,94	41,32	31,77
30		1,003	2,22	65,25	55,36
31		1,007	1,80		
32		1,027	1,85		
33		1,011	1,67	64,417	49,57
34		1,014	2,34	287,08	87,67
35		1,042	2,34	28,80	88,70
A	6,7	0,936	1,23	7,43	7,43
B	3,0	0,947	3,33	4,98	9,79
C	6,9	0,926	1,59	8,24	8,24
D	7,8	0,926	1,28	3,52	8,86
E	6,9	0,922	1,27	6,21	6,21
F	5,7	0,943	1,41	1,75	2,42
G	7,7	0,925	1,38		
H	10,0	0,904			

Tabuľka 1 - časť 2, pokračovanie

Príklad	Polymér	T _m (C)	T _c (C)	T _m heterog.	T _m homog.
I	EXACT-4003	83,60	65,61	119,64	83,74
J	EXACT-4024				
K	HP-LDPE				
L	HP-LDPE	108,90	96,05	124,56	109,95
M	HP-LDPE	109,20	97,38	124,94	111,61
N	LLDPE	121,70	106,44	123,99	107,36
O	LLDPE	123,70	110,16	123,99	107,36
P	Stage Reactor PE				
Q	Stage Reactor PE				
R	Stage Reactor PE				

Tabuľka 1 - časť 2, pokračovanie

Priklad	DSC-HI 10=homog/ 0=heterog	CRC index	Lw/Ln	RSI (sec) pri 190°C	(RSI) (MI ^α) α=0,74 pri 190°C
I	10,0	0,955	1,10		
J					
K				126,51	23,18
L	10,0	0,980	1,16	13,30	21,35
M	10,0	0,982	1,42	44,49	13,59
N	1,4	0,972	7,86	3,26	3,26
O	0,2	0,983	14,03	4,79	4,79
P				7,36	6,25
Q			10,69		
R					

V tabuľke 2 sú uvedené príklady etylénových polymérov 1 - 12 (ktoré sú predmetom tohto vynálezu) a podľa porovnávacích príkladov A, C, E, F, L, M, O a P, pričom tieto polyméry boli porovnávané, pokiaľ sa týka ich vytlačateľnosti za podmienok výroby vyfukovaných fólií.

Etylénové polyméry, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, boli za sucha zmiešané s 1 000 ppm IRGANOX B-900 (Ciba-Geigy Corporation) a spájané s lineárnym nízkohustotným polyetylénom LLDPE v extrudéri Killion (381 mm) (s pomerom dĺžky k priemeru 30 : 1) pri prietochnej rýchlosti 18,14 kg/h (približne 90 otáčok za minútu) s nastavenou teplotou na tryske 210 °C. Granulované etylénové polyméry a polyetylény podľa porovnávacích príkladov boli extrudované do vyfukovaných fólií pomocou bežných prevádzkových podmienok. Zariadenie na vytlačanie fólie sa skladalo z extrudéra Sterling (pomer dĺžky k priemeru 24 : 1) (381 mm), vybaveného viacúčelovým šnekom pre LLDPE (konštantný záber, znižujúca sa hĺbka závit, usporiadanie na miešacej hlave Madox) a špirálovou tryskou.

V nasledujúcom je špecifikovaná vytlačacia tryska a rýchlosť vytlačania a rovnako i použité teplotné podmienky.

Príklady	Rýchlosť šneku (ot./minúta)	Teplotný profil (°C)	Tryska
1 - 12M	98	176,6 konštantný teplotný profil	5,6 cm špirálová tryska: šírka štrbiny: 0,762 mm priemer trysky: 5,44 cm dĺžka trysky: 7,9 mm
L	90	210, 218,3 237,8, 237,8 237,8, 237,8 237,8	5,6 cm špirálová tryska: šírka štrbiny: 0,762 mm priemer trysky: 5,44 cm dĺžka trysky: 7,9 mm
A, C, E, F a N	90	193,3, 193,3 196,1, 198,8 204,4, 204,4 204,4	7,62 cm špirálová tryska: šírka štrbiny: 2,03 mm priemer trysky: 7,21 cm dĺžka trysky: 32 mm
P	90	193,3, 193,3 196,1, 198,8 204,4, 204,4 204,4	5,6 cm špirálová tryska: šírka štrbiny: 0,762 mm priemer trysky: 5,44 cm dĺžka trysky: 7,9 mm

V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty tlaku na vytlačacej hlave a intenzity prúdu, nevyhnutné na vytlačanie každej testovanej zmesi a na porovnanie tej istej hodnoty tlaku na vytlačacej hlave a intenzity prúdu normalizovanej s ohľadom na použitú trysku. Normalizované dáta v tabuľke 2 ukazujú, že tlaky na vytlačacej hlave a intenzity prúdu, potrebné na vytlačanie etylénových

polymérov, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, sú oveľa nižšie v porovnaní so zodpovedajúcimi hodnotami polymérov podľa porovnávacích príkladov, pokiaľ tieto majú podobné hodnoty indexu toku taveniny. Navyše, etylénové polyméry, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, vykazujú vynikajúce pretiahnutie a ľahkosť vytlačania v porovnaní s nízko hustotnými polyetylénmi vyrábanými pri vysokom tlaku.

Tabuľka 2

Príklad	Polymér	Podmienky výroby				
		Tlak na hlavu	Prúd	Rýchlosť v tryske kg/h	Normalizované	
					Tlak	Prúd
1	Vynález	1390,0	6,00	2,45	257,41	1,11
2	Vynález	1200,0	7,20	2,99	181,82	1,09
3	Vynález	1390,0	6,00	2,31	272,55	1,18
4	Vynález	1390,0	7,50	2,95	231,85	1,15
5	Vynález	1550,0	8,20	2,95	238,46	1,26
6	Vynález	1500,0	7,70	2,95	230,77	1,18
7	Vynález	1700,0	7,50	2,95	261,54	1,15
8	Vynález	1500,0	7,90	2,99	227,27	1,20
9	Vynález	1700,0	7,20	2,85	269,84	1,14
10	Vynález	1590,0	6,2	2,45	294,44	1,15
11	Vynález	1450,0	7,10	3,03	216,42	1,06
12	Vynález	2100,0	9,80	2,99	318,18	1,48
A	AFFINITY FM1570	1900,0	12,2000	1,5875	542,86	3,49
C	AFFINITY PL1840	1960,0	11,6000	1,2973	685,31	4,06
E	AFFINITY PL1880	1960,0	11,7000	1,3245	671,23	4,01
F	EXACT-2010	2560,0	17,2000	1,6465	705,23	4,74
L	HP-LDPE	2100,0	8,2000	2,6762	355,93	1,39
M	HP-LDPE	2000,0	7,9000	2,6762	338,98	1,34
N	LLDPE					
O	LLPDE	2650,0	14,2000	1,5377	781,71	4,19
P	Staged Reactor PE	2200,0	9,0000	2,5991	383,94	1,57

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Etylénový polymér, **vyznačujúci sa tým**, že jeho index polydisperzity je prinajmenšom asi 3,0, index toku taveniny MI a index relaxačného spektra RSI podľa vzťahu $(RSI)(MI^{0,7})$ má hodnotu väčšiu ako asi 26, a index distribúcie dĺžok kryštalizovateľných reťazcov L_w/L_n je menší ako asi 3.

2. Etylénový polymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že má ďalej index homogenity DSC, DSC-HI, aspoň asi 7.

3. Etylénový polymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že má ďalej aspoň asi 0,3 vetvy s dlhým reťazcom na 1 000 uhlíkových atómov hlavného reťazca.

4. Etylénový polymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že má ďalej hodnotu konštanty kryštalizačnej rýchlosti CRC rovnú alebo väčšiu ako 1.

5. Etylénový polymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje približne asi 1 hmotnostné percento až asi 40 hmotnostných percent lineárnych alebo rozvetvených alfa-olefinov, ktoré majú 3 až asi 20 atómov uhlíka.

6. Etylénový polymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje asi 1 hmotnostné percento až asi 40 hmotnostných percent komonoméru vybraného zo skupiny zahrňujúcej propylén, lineárne alebo rozvetvené alfa-olefiny, ktoré majú 4 až asi 20 atómov uhlíka, lineárne, rozvetvené alebo cyklické uhľovodíkové diény a zmesi uvedených látok.

7. Fólie, povlaky nanášané vytláčaním alebo tvarované produkty, **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú etylénový polymér podľa nároku 1.

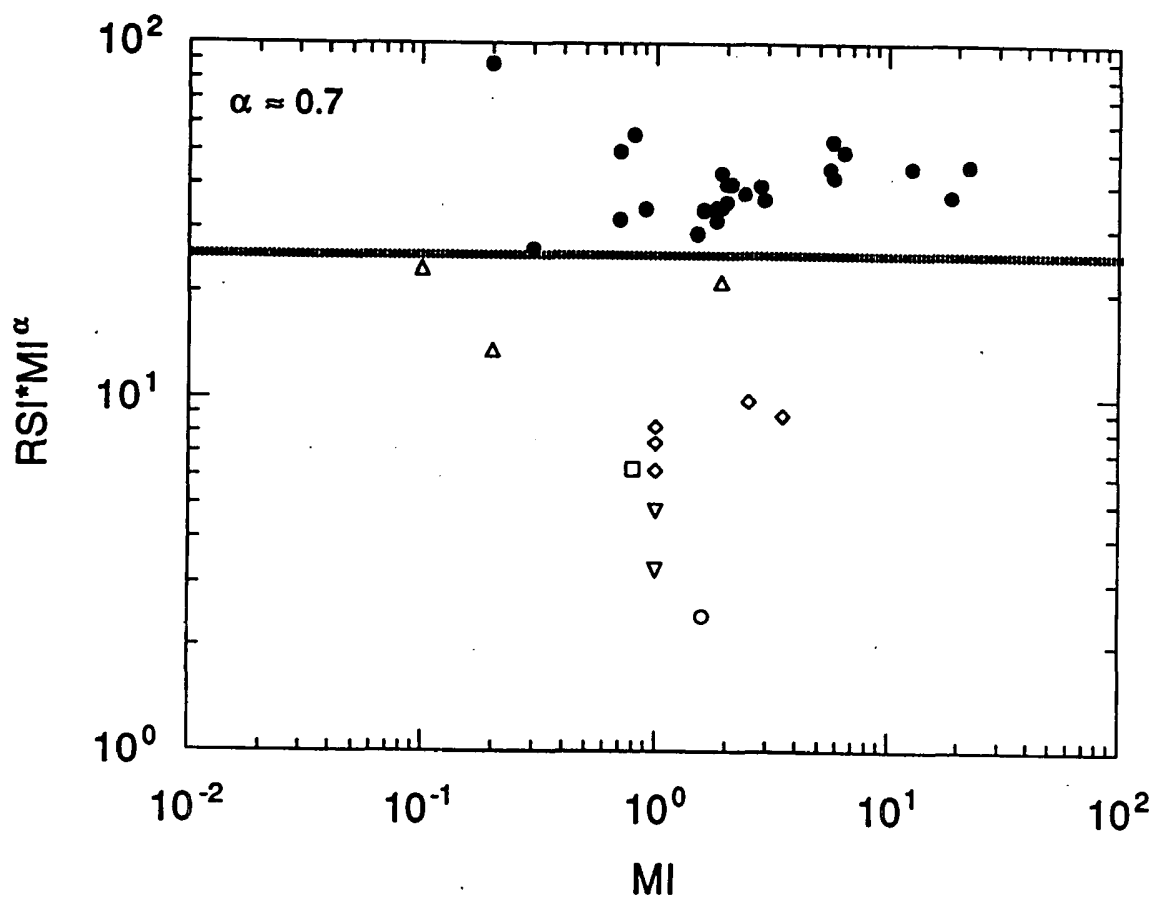
8. Izolácie drôtov a káblov a/alebo plášťa, **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú etylénový polymér podľa nároku 1.

9. Zosieťované izolácie elektrických káblov, **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú etylénový polymér podľa nároku 1.

10. Izolačné povlaky a/alebo polovodivé plášte a/alebo kryty, **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú etylénový polymér podľa nároku 1.

-
-
-

OBR. 1



OBR.2

