

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

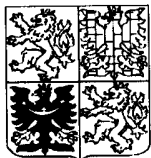
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1172-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17. 04. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.04.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/847972**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L	51/06
C 08 F	255/02
C 08 J	9/00

(71) Přihlášovatel:

MONTELL NORTH AMERICA INC.,
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

DeNikola Anthony J. Jr., Newark, DE, US;
Formaro Leonardo, Larchmont, NY, US;
Shah Bakhtiar Alam, New Castle, DE, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Koextrudované vrstvené struktury, je-
jichž alespoň jednu vrstvu tvoří roubova-
ný polypropylen**

(57) Anotace:

Koextrudované vrstvené struktury sestávají z alespoň jedné vrstvy tvořené polypropylénem, na který jsou naroubovány akrylátové a/nebo styrénové monomery, a z alespoň jedné další vrstvy tvořené polypropylénem, statistickým kopolymerem propylénu, olifenonou polymer-ní kompozicí, termoplastickým polyolefinem, heterofázovou olefinovou kompozicí, nebo kombinací dvou nebo více těchto polymerů nebo polymerních kompozicí, které mohou být dále smíseny s polypropylénovým materi-álem s vysokou viskozitou taveniny a s vyso-kou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí. Z kompozitních materiálů, jejichž alespoň jedna vrstva je tvořena tímto koextrudovaným vrstveným materiálem, mohou být obvyklými způsoby, jako je například formování za tepla, vyráběny velké konstrukční díly.

CZ 1172-98 A3

29.05.98

7/ 1142-98

Koextrudované vrstvené struktury, jejichž alespoň jednu vrstvu tvoří roubovaný polypropylen

Předmět techniky

Tento vynález se týká koextrudovaných polyolefinových vrstvených struktur, obsahujících alespoň jednu vrstvu tvořenou roubovaným polypropylénem a alespoň jednu další vrstvu tvořenou polyolefinem.

Dosavadní stav techniky

V současné době jsou konstrukční díly, zvláště velké konstrukční díly, obvykle zhotovovány z akrylonitril-butadién-styrénové pryže (ABS). Je-li požadována odolnost povětrnostním vlivům, používá se vrstvená struktura tvořená ABS a terpolymerem akrylonitril-styrén-akrylát (ASA) nebo ABS a akrylátovou pryskyřicí. Tyto materiály mají pouze vyhovující odolnost proti povětrnostním vlivům, špatnou chemickou odolnost a vysokou hustotu, která je nevýhodou při jejich použití pro takové účely, jako jsou koextrudované profily, trupy a paluby lodí, jakož i kryty lodních motorů, nosníky a ploché díly pro konstrukci lodí, vířivé vany do koupelen i pro instalaci vně budov, bazény, střechy kempingových vozů, kryty domácích spotřebičů, rohožky, nástavby dodávkových automobilů, konstrukční a nosné prvky golfových vozíků, odpadní potrubí, kapotáž traktorů, součásti karoserií automobilů, přenosné záchody, sprchovací kouty, desky pro stavební účely, pouzdra počítačů a jejich příslušenství.

Vrstvené struktury jsou vyráběny z různých kombinací polyolefinů. Po formování za tepla však tyto vrstvené struktury postrádají požadovanou tuhost, lesk a odolnost proti poškrábání a popraskání.

29.05.98

Podstata vynálezu

Koextrudované polyolefinové vrstvené struktury podle tohoto vynálezu jsou složeny z:

- 1) alespoň jedné vrstvy roubovaného kopolymeru, tvořené polypropylénovým základním řetězcem, na který jsou naroubovány polymerní řetězce tvořené monomery zvolenými ze skupiny sestávající z
 - a) alespoň jednoho akrylátového monomeru,
 - b) alespoň jednoho styrenového monomeru a
 - c) směsi monomerů a) a b), a
- 2) alespoň jedné vrstvy polyolefinového materiálu, zvoleného ze skupiny tvořené
 - a) krystalickým homopolymerem propylénu s indexem isotakticity vyšším než 80;
 - b) krystalickým statistickým kopolymerem propylénu a olefinu, zvoleného ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 , přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_8 , je obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru maximálně 20 hmotn.% a index isotakticity tohoto kopolymeru je vyšší než 85;
 - c) krystalickým statistickým terpolymerem propylénu a dvou olefinů zvolených ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 , přičemž maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto terpolymeru 5 hmotn.% a index isotakticity tohoto terpolymeru je vyšší než 85;

29.05.98

d) polyolefinovou kompozicí sestávající z:

- i) 10 až 60 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymeru jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;
- ii) 5 až 25 hmotnostních dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a
- iii) 30 až 70 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 $m^3.kg^{-1}$;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 hmotn. % a hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4 a tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastickým olefinem sestávajícím z:

- i) 10 až 60 hmotn. % polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru, zvoleného ze skupiny tvořené

29.05.99

kopolymery, jejichž monomerními jednotkami jsou a) ethylén a propylén b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;

ii) 20 až 60 hmotn. % amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů, jejichž monomerními jednotkami jsou a) ethylén a propylén, b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa;

f) heterofázovou polyolefinovou kompozicí sestávající z:

i) 30 až 98 hmotn. % polymerního materiálu zvoleného ze skupiny tvořené polypropylénem s indexem isotakticity vyšším než 90 a z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou propylén a alespoň jeden α -olefin obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_6 , přičemž obsah α -olefinu v tomto kopolymeru je nižší než 10 hmotn. %, je-li R = H, nebo nižší než 20 hmotn. %, je-li R alkyl C_2-C_6 , případně je-li R z části H a z části alkyl C_2-C_6 ; a z

29.05.99

- ii) 2 až 70 hmotn. % elastomerního kopolymeru
 - propylénu s α -olefinem obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je H nebo alkyl $\text{C}_2\text{-C}_8$, přičemž obsah α -olefinu v tomto elastomerním kopolymeru je 45 až 75 hmotn. %, a 10 až 40 hmotn. % tohoto elastomerního kopolymeru se při teplotě místnosti nerozpouští ve xylénu,
 - nebo ethylénu s α -olefinem $\text{C}_4\text{-C}_8$, obsahujícího 15 až 60 hmotn. % tohoto α -olefinu;

g) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2f); a

h) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2g) a 5 až 40 hmotn. % polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí;

a 5 až 85 % celkové tloušťky této vrstvené struktury tvoří vrstva roubovaného materiálu 1.

Koextrudované vrstvené struktury podle tohoto vynálezu se vyznačují nižší hustotou, lepší odolností proti povětrnostním vlivům, lepší odolností proti působení chemikálií, vyšší houževnatostí a lepší odolností proti poškrábání než běžně dostupné materiály, používané pro zhotovování za tepla tvářených konstrukčních částí. Tyto materiály mohou být rovněž recyklovány, mají dobrou stálost při tepelném zpracování, je možno je snadno pigmentovat a vrypy na jejich povrch způsobené poškrábáním mohou být odstraňovány leštěním a pískováním. Pro různé vrstvy může být použit jakýkoliv počet materiálů, což umožňuje získání konečných materiálů s libovolnou kombinací vlastností. Toto kombinování vlastností není možné při použití jednovrstvého materiálu.

Jiným provedením kompozitních materiálů podle tohoto vynálezu jsou materiály, složené z alespoň jedné vrstvy této vrstvené

29.05.99

struktury a z vrstvy tvořené pěnovým polyolefinem o nízké hustotě.

Polypropylénovým základním řetězcem roubovaného kopolymeru, tvořícího vrstvu 1 vrstvené struktury podle tohoto vynálezu může být:

- a) krystalický homopolymer propylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, s výhodou s indexem isotakticity v rozmezí 85 až 99;
- b) krystalický statistický kopolymer propylénu a olefinu zvolený ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_{10} , přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_{10} , je obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru maximálně 20 hmotn.%, s výhodou maximálně 16 hmotn.%, a index isotakticity tohoto kopolymeru je vyšší než 85;
- c) krystalický statistický terpolymer propylénu a dvou olefinů zvolených ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 , přičemž maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, s výhodou 16 hmotn.%, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto terpolymeru 5 hmotn.%, s výhodou 4 hmotn.%, a index isotakticity tohoto terpolymeru je vyšší než 85;
- d) polyolefinová kompozice sestávající z:
 - i) 10 až 60 hmotnostních dílů, s výhodou z 15 až 55 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, s výhodou s indexem isotakticity v rozmezí 85 až 98, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymeru, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů

C₄-C₈, nebo c) propylén a jeden z α -olefinů C₄-C₈, přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. %, s výhodou má tento kopolymer obsah polypropylénových jednotek v rozmezí 90 až 99 hmotn. % a jeho index isotakticity je vyšší než 85;

ii) 5 až 25 hmotnostních dílů, s výhodou 5 až 20 dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C₄-C₈, který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a

iii) 30 až 70 hmotnostních dílů, s výhodou 20 až 65 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď, a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C₄-C₈, nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C₄-C₈, přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, a obsahuje méně než 70 hmotn.%, s výhodou 10 až 60 hmotn. %, nejvýhodněji 12 až 55 hmotn. % ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 m³.kg⁻¹;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 hmotn. % a hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4, s výhodou 0,1 až 0,3 a tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastický olefin sestávající z:

i) 10 až 60 hmotn. %, s výhodou z 20 až 50 hmotn. % polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymeru, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C₄-C₈, nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C₄-C₈, přičemž tento kopolymer má obsah propylénových

jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;

ii) 20 až 60 hmotn. %, s výhodou 30 až 50 hmotn. % amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. %, s výhodou 10 až 20 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa, s výhodou 200 až 1100 MPa, nejvýhodněji 200 až 1000 MPa.

Teplota místnosti je přibližně 25 °C.

Olefiny C_4-C_8 , vhodné pro použití pro přípravu materiálů popsaných v bodech 1d až 1e jsou například 1-butén, 1-hexén, 4-methyl-1-oktén a 1-oktén.

Pokud je použit dién, je jím obvykle butadién, 1,4-hexadién, 1,5-hexadién nebo ethylidennorbornén.

Propylénové polymerní materiály 1d a 1e mohou být připravovány polymerací v alespoň dvou stupních, při které prvním stupněm je polymerace propylénu, nebo propylénu a ethylénu, nebo α -olefinu, nebo propylénu, ethylénu a α -olefinu za vzniku složek i) materiálů popsaných v bodech 1d nebo 1e, a v dalších stupních jsou směsi ethylénu a propylénu, nebo α -olefinu, nebo α -olefinu, ethylénu a propylénu, a případně diénu, polymerizovány za vzniku složek popsaných v bodech 1d ii), 1d iii), 1e ii) a 1e iii).

Polymerace může být prováděna v kapalně fázi, v plynné fázi nebo v kapalně fázi i v plynné fázi za použití oddělených

29.05.98

reaktorů, přičemž všechny tyto postupy mohou být prováděny vsádkovým nebo kontinuálním způsobem. Tak je například možno provádět polymeraci složky i) za použití propylénu jako zředovadla a polymeraci složek ii) a iii) v plynné fázi, přičemž s výjimkou odplynění propylénu nejsou používány mezistupně. Preferováno je použití polymeračních procesů, prováděných výhradně v plynné fázi.

Příprava propylénového polymerního materiálu 1d je podrobněji popsána v patentech USA č. 5 212 246 a 5 409 992, které jsou zde uvedeny jako odkazy. Příprava propylénového polymerního materiálu 1e je podrobněji popsána v patentech USA č. 5 302 454 a 5 409 992, které jsou zde uvedeny jako odkazy.

Akrylátovými monomery, které mohou být roubovány na polypropylénový řetězec, jsou například kyselina akrylová, estery kyseliny akrylové, jako jsou methyléster, ethyléster, butylester, benzyléster, fenyléster, fenoxylester, epoxypolypropyléster a hydroxypolypropyléster kyseliny methakrylové a jejich směsi.

Styrénovými monomery, které mohou být roubovány na polypropylénový řetězec, jsou například styren a jeho alkyl- nebo alkoxyderiváty, kde příslušnými alkylskupinami a alkoxy skupinami jsou C_1 - C_4 nerozvětvené nebo rozvětvené alkylskupiny nebo alkoxy skupiny, a jejich směsi.

Je-li používána směs akrylátových a styrenových monomerů, je jejich poměr v rozmezí od 95:5 do 5:95.

Během roubování podléhají tyto monomery rovněž polymeraci za vzniku jistého množství volného nebo neroubovaného polymeru nebo kopolymeru. Slovní spojení "polymerizované monomery", používané v tomto dokumentu proto znamená jak roubované tak neroubované polymery. Obsah polymerizovaných monomerů v propylénovém polymerním materiálu je 10 až 120 dílů na 100 dílů propylénového polymerního materiálu, s výhodou je tento obsah 30 až 95 dílů na 100 dílů polymerního materiálu. Z hlediska morfologického tvoří propylénový polymerní materiál kontinuální fázi, neboli matici a polymerizované monomery, jak roubované tak neroubované jsou dispergovanou fází.

Roubovaný kopolymer může být připravován několika různými

29.05.98

způsoby. Jeden z těchto způsobů spočívá ve vytvoření aktivovaných míst na propylénovém polymerním materiálu buď za přítomnosti monomeru, který je roubován, nebo před jeho přidáním do systému. Aktivovaná místa, na kterých probíhá roubování, mohou být vytvářena působením peroxidu nebo jiné chemické látky, která je radikálovým iniciátorem, nebo ozářením ionizačním zářením o vysoké energii. Radikály, vznikající v důsledku chemického působení, nebo působením ionizujícího záření, vytvářejí na polymeru aktivní roubovací místa a iniciují polymeraci na těchto místech. Preferováno je roubování za použití iniciace pomocí peroxidů.

Příprava roubovaných kopolymerů vystavením polypropylénu účinkům polymerizačního iniciátoru, jako je organický peroxid v přítomnosti vinylického monomeru, je podrobněji popsána v patentu USA č. 5 140 074, který je zde uveden jako odkaz. Příprava roubovaných polymerů ozářením olefinového polymeru a jeho následujícím kontaktem s vinylickým monomermem je podrobněji popsána v patentu USA č. 5 411 994, který je zde rovněž uveden jako odkaz.

Vrstva roubovaného polymeru 1 může rovněž obsahovat kaučukovitou složku, kterou může být jeden nebo více z těchto polymerů: i) olefinický kaučukovitý kopolymer, ii) kaučukovitý blokkopolymer na bázi monoalkenylderivátů aromatických uhlovodíků a konjugovaných diénů, a iii) kaučukovitý polymer jádro-slupka. Kterýkoliv z těchto polymerů může buď obsahovat kyselé nebo anhydridové skupiny, nebo může být těchto skupin prost. Preferovaným polymery tohoto druhu jsou buď polymery i) nebo polymery ii), nebo jejich kombinace.

Je-li přítomna kaučukovitá složka, je její obsah 2 až 40 hmotn.%, s výhodou 2 až 15 hmotn.%.

Vhodnými polyolefiny jsou například nasycené polyolefinové kaučuky jako jsou ethylén-propylénové kaučuky (ethylene/propylene monomer rubbers - EPM), ethylén-okténový kaučuk a ethylén-buténový kaučuk, a dále jsou to nenasyčené polyolefinové kaučuky jako jsou ethylén-propylén-diénové kaučuky (ethylene/propylene/diene monomer rubbers - EPDM). Preferovanými olefinovými kopolymerními kaučuky jsou ethylén-propylénový

kaučuk, ethylén-okténový kaučuk a ethylén-buténový kaučuk. Pro použití v kombinaci s polypropylénovými materiály roubovanými akryláty jsou nejvíce preferovány ethylén-okténový kaučuk a ethylén-buténový kaučuk.

Pro použití v kombinaci s polypropylénovými materiály roubovanými styrenovými monomery jsou nejvíce preferovány ethylén-propylénový kaučuk, ethylén-okténový kaučuk a ethylén-buténový kaučuk, nebo kombinace kteréhokoliv z těchto kaučuků s některým blokkopolymerovým kaučukem.

Kaučukovitými blokkopolymermi na bázi monoalkenylderivátů aromatických uhlovodíků a konjugovaných diénů mohou být termoplastické elastomery typu A-B (dvojblokové), typu A-B-A (trojblokové), nebo radikálové polymery typu $(A-B)_n$, kde $n = 3$ až 20 hmotn. %, nebo kombinace těchto typů, ve kterých bloky A jsou bloky vytvářené monoalkenylderiváty aromatických uhlovodíků a bloky B jsou bloky tvořené nenasyceným kaučukem. Průmyslově jsou vyráběny různé typy těchto kopolymerů. Tyto typy se liší strukturou, molekulovou hmotností vnitřních a koncových bloků a poměry monoalkenylderivátů aromatických uhlovodíků ke kaučuku. Mohou být použity rovněž hydrogenované blokkopolymermi. Typickými monoalkenylderiváty aromatických uhlovodíků jsou styren, alkylderiváty styrenu substituované na aromatickém cyklu nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkyly C_1-C_4 a vinyltoluen. Preferován je styren. Preferovanými blokkopolymermi jsou hydrogenované triblokové kopolymermi styren/ethylén/1-butén/styren.

Obvykle se hmotnostní průměry molekulových hmotností M_w pohybují v rozmezí 45 000 až 260 000 $g \cdot mol^{-1}$, preferovány jsou hmotnostní středy molekulových hmotností M_w v rozmezí 50 000 až 125 000 $g \cdot mol^{-1}$, protože umožňují přípravu směsí, vyznačujících se nejlepší rovnováhou mezi strukturální pevností a tuhostí. Přestože tedy mohou být používány kopolymermi s bloky nenasycených i nasycených monomerů s kaučukovitými vlastnostmi, je vzhledem k možnosti dosáhnout dobré rovnováhy mezi tuhostí a strukturální pevností dávana přednost nasyceným blokům. Hmotnostní poměr monoalkenylderivátů aromatických uhlovodíků ke konjugovaným diénům v blokových kopolymerech se pohybuje

v rozmezí 5:95 až 50:50, s výhodou 10:90 až 40:60.

Složky tvořené kaučukovitým polymerem jádro-slupka sestávají z malých částíček zesíťené kaučukovité fáze, která je obklopena slupkou stlačující tento kaučukovitý polymer, kterou je běžně polymer nebo kopolymer ve sklovitém stavu. Jádro je obvykle tvořeno polymerem, jehož strukturními jednotkami jsou dva nebo více monomerů zvolených ze skupiny, tvořené styrénem, methylmethakrylátem a akrylonitrilem. Zvláště preferovány jsou polymery jádro-slupka s aktylátovým jádrem.

Jinou složku, která může být obsažena ve vrstvě 1, je propylénový polymerní materiál. Je-li přítomen, je jeho množství 5 až 70 hmotn.%, s výhodou 10 až 50 hmotn.%, nejvýhodněji 10 až 30 hmotn.% a je jím tentýž propylénový polymerní materiál, který může být základním řetězcem roubovaného kopolymeru, ze kterého se tento roubovaný kopolymer nebo jiný propylénový polymerní materiál připravuje.

Preferovaným propylénovým polymerním materiálem je polypropylén se širokou distribucí molekulových hmotností (broad molecular weight distribution polypropylene - BMWD PP) Poměr M_w/M_n tohoto polymeru je 5 až 60, s výhodou 5 až 40, jeho průtoková rychlost taveniny se pohybuje v rozmezí 0,05 až 5 g.min⁻¹, s výhodou v rozmezí 0,1 až 3 g.min⁻¹ a jeho podíl nerozpustný ve xylenu při 25 °C je vyšší nebo rovný 94 hmotn. %, s výhodou vyšší nebo rovný 96 hmotn. % a nejvýhodněji vyšší nebo rovný 98 hmotn. %. Propylénový polymerní materiál s širokou distribucí molekulových hmotností může být homopolymer propylénu nebo homopolymer propylénu se širokou distribucí molekulových hmotností, modifikovaný ethylén/propylénovým kaučukem za účelem zvýšení jeho strukturní pevnosti.

Polypropylénový materiál se širokou distribucí molekulových hmotností může být připravován postupnou, alespoň dvojstupňovou polymerací, za použití Ziegler-Nattova katalyzátoru naneseného v aktivním stavu na halogenid hořčíku. Polymerační proces probíhá v oddělených následných krocích, a v každém z těchto kroků je prováděna polymerace v přítomnosti polymeru a katalyzátoru přiváděných z předchozího kroku.

Polymerace může být prováděna známým šaržovým nebo kontinuálním způsobem v kapalně fázi, ve které může nebo nemusí být přítomno inertní zředňovadlo, nebo v plynné fázi, případně kombinovaným způsobem, preferována je polymerace v plynné fázi. Podrobněji je příprava polypropylénového materiálu se širokou distribucí molekulových hmotností popsána v patentu USA č. 5 286 791, který je zde uveden jako odkaz.

Buď tato kaučukovitá složka tvořená tento neroubovaný propylénový polymerní materiál může být použita samotná, nebo může být použita směs těchto materiálů.

Vrstva tvořená roubovaným kopolymerem tvoří 5 až 85 hmotn. % celkové tloušťky vrstvené struktury.

Polyolefinový materiál, který je používán jako vrstva 2 vrstvené struktury podle tohoto vynálezu, může být zvolen ze skupiny sestávající z

- a) krystalického homopolymeru propylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, s výhodou s indexem isotakticity vyšším než 99;
- b) krystalického statistického kopolymeru propylénu a olefinu zvoleného ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_{10} , přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, s výhodou 4 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_{10} , je obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru maximálně 20 hmotn.%, s výhodou 16 hmotn. %, a index isotakticity tohoto kopolymeru je vyšší než 85;
- c) krystalického statistického terpolymeru propylénu a dvou olefinů zvolených ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 , přičemž maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, s výhodou 16 hmotn. %, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto terpolymeru 5 hmotn.%, s výhodou 4 hmotn.%, a index

isotakticity tohoto terpolymeru je vyšší než 85;

d) polyolefinové kompozice sestávající z:

- i) 10 až 60 hmotnostních dílů, s výhodou 15 až 55 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymerem jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;
- ii) 5 až 25 hmotnostních dílů, s výhodou 5 až 20 hmotnostních dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a
- iii) 30 až 70 hmotnostních dílů, s výhodou 20 až 65 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu, a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 $m^3 \cdot kg^{-1}$;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 % a hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4 a tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastický olefin sestávající z:

- i) 10 až 60 hmotn. %, s výhodou z 20 až 50 hmotn. %

29.05.98

polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymerem, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;

ii) 20 až 60 hmotn. %, s výhodou 30 až 50 hmotn. % amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. %, s výhodou 10 až 20 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa, s výhodou 200 až 110 MPa, nejvýhodněji 200 až 1000 MPa.

f) heterofázová polyolefinová kompozice sestávající z:

i) 30 až 98 hmotn. %, s výhodou z 60 až 80 hmotn. % polymerního materiálu, zvoleného ze skupiny tvořené polypropylénem s indexem isotakticity vyšším než 90 a z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou propylén a alespoň jeden α -olefin obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_6 , přičemž obsah α -olefinu v tomto kopolymeru je nižší než 10 hmotn. %, je-li R = H, nebo nižší než 20 hmotn. %, je-li R alkyl C_2-C_6 , případně

29.05.98

je-li R z části H a z části alkyl C_2-C_6 ; a z

ii) 2 až 70 hmotn. %, s výhodou z 20 až 40 hmotn. % elastomerního kopolymeru

- propylénu s α -olefinem obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_8 , přičemž obsah α -olefinu v tomto elastomerním kopolymeru je 45 až 75 hmotn. %, s výhodou 50 až 70 hmotn. % a nejvýhodněji 60 až 70 hmotn. %, a 10 až 40 hmotn. % tohoto elastomerního kopolymeru se při teplotě místnosti nerozpouští ve xylénu,
- nebo ethylénu s α -olefinem C_4-C_8 , obsahujícího 15 až 60 hmotn. %, s výhodou 15 až 40 hmotn. % tohoto α -olefinu;

g) směsi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a až 2f; a

h) směsi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2g) a 5 až 40 hmotn. % polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí.

Teplota místnosti je přibližně 25 °C.

Celkové množství zpolymerovaných ethylénových jednotek v bodu 2d je 10 až 40 hmotn.%.

Olefiny C_4-C_8 vhodné pro použití pro přípravu materiálů popsaných v bodech 2d až 2e jsou například 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 4-methyl-1-pentén a 1-oktén.

Pokud je použit dién, je jím obvykle butadién, 1,4-hexadién, 1,5-hexadién nebo ethylidennorbornén.

Propylénové polymerní materiály v bodech 2d a 2e mohou být připravovány polymerací v alespoň dvou stupních, při které prvním stupněm je polymerace propylénu, nebo propylénu a ethylénu, nebo α -olefinu, nebo propylénu, ethylénu a α -olefinu za vzniku složky i) materiálů popsaných v bodech 2d nebo 2e, a v dalších

29.05.98

stupních jsou směsi ethylénu a propylénu, nebo α -olefinu, nebo α -olefinu, ethylénu a propylénu, a případně diénu, polymerizovány za vzniku složek popsaných v bodech 2d ii), 2d iii), 2e ii) a 2e iii). Polymerace může být prováděna v kapalně fázi, v plynné fázi nebo v kapalně i plynné fázi za použití oddělených reaktorů, přičemž všechny tyto postupy mohou být prováděny vsádkovým nebo kontinuálním způsobem. Tak je například možno provádět polymeraci složky i) za použití propylénu jako zředňovačů a polymeraci složek ii) a iii) v plynné fázi, přičemž s výjimkou odplynění propylénu nejsou používány mezistupně. Preferováno je použití polymeračních procesů, prováděných výhradně v plynné fázi.

Příprava propylénového polymerního materiálu uvedeného v bodu 2d je podrobněji popsána v patentech USA č. 5 212 246 a 5 409 992, které jsou zde uvedeny jako odkazy. Příprava propylénového polymerního materiálu uvedeného v bodu 2e je podrobněji popsána v patentech USA č. 5 302 454 a 5 409 992, které jsou zde uvedeny jako odkazy. Olefiny C_2 - C_8 , které jsou popsány v bodu 2f, jsou nerozvětvené a rozvětvené α -olefiny, jako například 1-butén, isobutén, 1-pentén, 1-hexén, 1-oktén, 3-methyl-1-butén, a 3-methyl-1-hexén.

Heterofázová polyolefinová kompozice, popsaná v bodu 2f, může být získána postupnou polymerací monomerů v přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů, nebo mechanickým smísením složek i) a ii). Tato postupná polymerace je podrobněji popsána v patentu USA č. 5 486 419, který je zde uveden jako odkaz.

Preferovaným propylénovým polymerním materiálem s vysokou viskozitou taveniny, zmiňovaným v bodu 2h, je obvykle pevný vysokomolekulární polypropylén neobsahující gely, převážně isotaktický, který má index stupně větvení nižší než 1 a vyznačuje se zvýšenou průtažností, zlepšující pevnost v tahu.

Index stupně větvení je mírou větvení polymeru, vedoucího ke vzniku větví o vyšší molekulové hmotnosti. V preferovaných provedeních je index stupně větvení propylénového polymerního materiálu zmiňovaného v bodu 2h nižší než 0,9, nejvíce preferovanými hodnotami tohoto indexu jsou hodnoty 0,3 až 0,5. Index stupně větvení je definován rovnicí:

29.05.98

$$g' = \frac{[IV]_{Br}}{[IV]_{Lin} M_w}$$

kde g' je index stupně větvení, $[IV]_{Br}$ je limitní viskozitní číslo rozvětveného polymerního materiálu a $[IV]_{Lin}$ je limitní viskozitní číslo za normálních podmínek pevného, převážně isotaktického, semikrystalického lineárního propylénového polymerního materiálu o v podstatě téže molekulové hmotnosti, a v případě, že se jedná o kopolymery a terpolymery polymerního materiálu s v podstatě stejnými molárním poměrem nebo molárními poměry monomerních jednotek.

Limitní viskozitní číslo je v nejobecnějším smyslu míra schopnosti polymerní molekuly zvyšovat viskozitu roztoku. Tato schopnost závisí na tvaru a velikosti rozpuštěné polymerní molekuly. Srovnáme-li z tohoto hlediska rozvětvené a nerozvětvené polymery s prakticky shodnými molekulárními hmotnostmi, je limitní viskozitní číslo parametrem charakterizujícím konfiguraci rozvětvené molekuly polymeru. Shora uvedený poměr limitních viskozitních čísel je mírou stupně větvení polymeru. Způsob stanovení limitních viskozitních čísel propylénových polymerních materiálů je popsán v práci Elliott a j.: J. Appl. Polym. Sci. 14, 2947-2963 (1970). Vnitřní viskozita se stanovuje u roztoků polymeru v dekahydronaftalenu při 135 °C.

Hmotnostní průměry molekulových hmotností mohou být měřeny různými způsoby. Způsob, který je však v tomto dokumentu preferován, je nízkoúhlový laserový rozptyl světla, který byl poprvé popsán McConnelem v časopise American Laboratory v květnu 1978 v článku "Polymer Molecular Weights and Molecular Weight Distributions by Low-Angle Laser Light Scattering".

Tzv. viskozita při protahování je odolnost tekutého nebo polotekutého materiálu proti protažení při jeho namáhání tahem. Je to vlastnost taveniny termoplastického materiálu, která může být měřena pomocí přístroje, kterým je sledována závislost protažení na napětí zahřátého vzorku, je-li protahován

29.05.98

konstantní rychlostí. Jeden z takových přístrojů je popsán a znázorněn na obr. 1 publikace Munstedt, J. Rheology, 23, (4) 421-425 (1979). Průmyslově vyráběným přístrojem podobného typu je přístroj Rheometrics RER-9000 pro měření reologických vlastností při namáhání materiálu. Roztavený vysokomolekulární nerozvětvený polypropylénový materiál klade odpor proti protažení, který v závislosti na rychlosti protahování vzrůstá do dosažení jistého protažení a potom se prudce snižuje v důsledku rychlého ztenčení tohoto materiálu za vytvoření tzv. krčku. Roztavený polypropylénový materiál podle tohoto vynálezu, který má v podstatě stejnou molekulovou hmotnost a je zahřát na tutéž teplotu jako shora zmíněný vysokomolekulární nerozvětvený polypropylénový materiál, však vykazuje odpor proti protažení, který vzrůstá do vyššího stupně protažení, a jeho přetržení nastává tzv. křehkým nebo pružným lomem. Toto jsou charakteristické vlastnosti materiálu, jehož pevnost vzrůstá působením napětí. Čím více je dlouhých větví obsahuje materiál podle tohoto vynálezu, tím větší má schopnost zvyšovat odpor proti protažení před tím, než je namáháním v tahu přetržen. Tato tendence je zvláště zřejmá v případech, kdy index stupně rozvětvení je nižší než 0,8.

Polymery s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jejich teplota měknutí, je možno získat působením peroxidu s nízkou teplotou rozkladu nebo působením ionizujícího záření o vysoké energii na pevný, amorfni až převážně krystalický polypropylén, který nemá tuto odolnost proti protažení, v prostředí kde prakticky není přítomen atmosférický kyslík, například v prostředí kde koncentrace aktivního kyslíku je nižší než 15 objemových procent. Tento polypropylén, který byl vystaven vlivu peroxidu nebo ionizujícího záření se potom zahřeje nebo se na něj bez přístupu atmosférického kyslíku působí látkou zachycující volné radikály a tím se deaktivují v podstatě všechny volné radikály přítomné v tomto polypropylénovém materiálu. Tímto upravovaným polypropylénovým materiálem může být jakýkoliv polyolefinový materiál a) až g), který je vhodný pro použití ve vrstvě 2.

Příprava těchto polymerů s vysokou odolností proti protažení

29.05.98

za teplot vyšších než je jejich teplota měknutí je podrobněji popsána v patentech USA č. 5 047 446, 5 047 485 a 5 414 027, které jsou zde uvedeny jako odkazy.

Polypropylénový materiál zmiňovaný v bodu 2h je rovněž možno charakterizovat tak, že a) jeho průměr molekulových hmotností M_z je alespoň $1,0 \cdot 10^6$, nebo poměr M_z/M_w je alespoň 3,0, a b) buď je výchozí poddajnost J_{eo} alespoň $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$, nebo vratná střižová deformace na jednotku napětí S_r/S je alespoň $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ při 1 s^{-1} .

Distribuce molekulových hmotností u vzorku polypropylénového materiálu může být stanovena vysokoteplotní gelovou chromatografií (gel permeation chromatography GPC). Pro tento účel může být použit gelový chromatograf Waters 150 CV GPC s trichlorbenzenem jako rozpouštědlem a se sadou kolon Waters μ -Styragel HT $10^3, 10^4, 10^5$ a 10^6 při rychlosti průtoku 1 ml/min .

Reologickou charakterizaci propylénového polymerního materiálu lze provést za použití programovatelného přístroje Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-800). Z granulátu polymeru se vylisují folie, ze kterých se vyříznou vzorky pomocí kruhové raznice o průměru 25 mm . Měření se provádí při $210 \pm 1^\circ\text{C}$ mezi 25 cm paralelními destičkami navzájem od sebe vzdálenými $1,4 \text{ mm}$. Údaje o tokových vlastnostech se získávají za konstantního napětí 10^2 N.m^{-2} po dobu 0 až 300 s . Poddajnost za toku $J(t)$ je dána vztahem:

$$J(t) = (t)/\sigma_o = J_{eo} + t/\sigma_o$$

kde σ_o = deformace

σ_o = napětí

J_{oe} = výchozí poddajnost

σ_o = výchozí střižová viskozita

Výchozí poddajnost J_{eo} je mírou elasticity taveniny a stanoví se ze závislosti deformace na čase při konstantním napětí. Podíl deformace a napětí v čase t je $J(t)$. J_{oe} je hodnota $J(t)$ v čase 0, získaná extrapolací ze závislosti $J(t)$ na čase.

Vratná střižová deformace připadající na jednotku napětí S_r/S

29.05.98

je rovněž hodnota, kterou je možno charakterizovat polypropylénové materiály s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jejich teplota měknutí. Tato hodnota je základní mírou elasticity taveniny. V programovatelném přístroji Rheometrics Mechanical Spectrometer je tavenina polymeru vystavena rotačnímu střižové deformaci a měří se vznikající střižové napětí S a napětí N_1 . Frekvence namáhání ve střižu je $0,01$ až 10 s^{-1} , doba před měřením je $2,2 \text{ min.}$ a doba měření je $0,3 \text{ min.}$ Měření napětí N_1 se provádí při různých frekvencích namáhání ve střižu. Vratná střižová deformace S_r se vypočítá z rozdílu napětí N_1 .

$$S_r = \frac{N_1}{2S}$$

Normalizovaná hodnota S_r/S , t.j. vratná střižová deformace, připadající na jednotku napětí, je mírou elasticity taveniny.

Ve směsích, ze kterých jsou vytvářeny jednotlivé vrstvy vrstvených struktur podle tohoto vynálezu, mohou být rovněž obsaženy ztužující přísady, pigmenty, kluzné přísady, vosky, oleje, přísady zabraňující blokování a antioxidanty.

Ve vrstvených strukturách podle tohoto vynálezu jsou některé kombinace vrstev rozšířeny. Jsou například používány kombinace vrstev I-II, I-II-III a I-II-I, kde I je roubovaný kopolymer, II je některý z polyolefinových materiálů popsaných v bodech 2a až 2h a III je některý z polyolefinových materiálů popsaných v bodech 2a až 2h, odlišný od materiálu II. Ve vrstvených strukturách podle tohoto vynálezu tvoří vrstva 1 5 až 85 % celkové tloušťky laminátu, která je asi 1,2 až 12 mm.

Preferovaná dvojvrstvá vrstvená struktura je složena z vrstvy 1, tvořené kopolymerem methylnmethakrylát-methylakrylát, kopolymerem methylnmethakrylát-styrén nebo polystyrénem a z vrstvy 2, která je tvořena směsí polypropylénu obsahujícího aditivum zvyšující rázuvzdornost a 2-30 hmotn. % polypropylénu s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jeho teplota měknutí. Preferovanými třívrstvémi

vrstvenými strukturami jsou vrstvené struktury I-II-I a I-II-III, kde I je kopolymer methylmethakrylát-methylakrylát, kopolymer methylmethakrylát-styrén nebo polystyrén, II je polyolefinová kompozice popsaná v bodu 2d a III je polypropylén s aditivem zvyšujícím rázuvzdornost. Tímto polypropylénem s aditivem zvyšujícím rázuvzdornost může být 1) heterofázová polyolefinová směs popsaná v bodě 2f, jejíž složkou ii) je kopolymer ethylén-propylén, 2) směs polypropylénu a ethylén-propylénového, ethylén-buténového nebo ethylén-okténového kaučuku, nebo směs 1) a 2), 3), směs polyolefinové směsi popsané v bodě 2d a 1) a 2), nebo 4), směs polypropylénu s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jeho teplota měknutí popsaná v bodě 2h a shora uvedených směsí 1), 2) nebo 3.

Vrstvené struktury mohou být vyráběny koextruzí shora popsanych různých vrstev, nebo může být formovaná část vyráběna kovstříkováním nebo tvarováním vrstvené struktury za tepla.

Kovstříkování je postup, který je dobře znám odborníkům v dané oblasti, a který spočívá v tom, že dva nebo více různé termoplastické materiály jsou navzájem "laminovány" způsobem popsáným Rosato a dalšími autory v příručce Injection Molding Handbook, 2. vyd., str. 1008 až 1011, Capman & Hall, 1995. Pro tento postup jsou potřebné dvě nebo více jednotky pro injekční vstříkování, pro každý ze zpracovávaných materiálů zvláštní jednotka. Polymerní materiály mohou být vstříkovány do zvláštním způsobem tvarovaných forem, například do otočných nebo člunkových forem. Tímto postupem získaná vrstvená struktura má výhodné vlastnosti jednotlivých jejích vrstev. Existují tři způsoby formování vícesložkových dílů, které jsou nazývány jednokanálový, dvojkanálový a tříkanálový způsob. Při jednokanálovém způsobu se taveniny plastů, ze kterých jsou vytvářeny povrchová a vnitřní vrstva, vstříkovány jedna po druhé přestavením ventilu. Dvojkanálový způsob umožňuje současné vytváření souvislé povrchové vrstvy a vrstvy vnitřní. Trojkanálový způsob používá přímý vstříkovací systém, umožňující současné vstříkování souvislé povrchové vrstvy a vnitřní vrstvy (formovatelné nebo pevné).

Tvarování za tepla je postup, který je odborníkům v dané oblasti dobře znám, a který je popsán například v publikaci D.V.Rosato: Rosato's Plastic Encyclopedia and Dictionary, str. 755 až 757, Hanser Publishers, 1993. Při tomto postupu se obvykle zahřívá termoplastická folie, film nebo profil na jeho teplotu měknutí a tento horký a poddajný materiál se přitlačuje na výstupky formy buď pneumaticky (rozdíl tlaku se získává evakuováním prostoru mezi tímto materiálem a formou, nebo je k přitlačování materiálu na formu používáno stlačeného vzduchu), mechanicky (použití tvárníku, lisování mezi tvárnicí a tvárníkem), nebo kombinací pneumatických a mechanických prostředků. Tento způsob se provádí tak že se buď 1) zahřeje zpracovaný materiál ve formě folie v peci a takto zahřátý se uvádí do formovacího lisu, nebo 2) se použije speciálního zařízení, které umožňuje spojit zahřívání a tvarování do jednoho kroku, nebo 3) se termoplastický materiál kontinuálně zavádí do příslušného zařízení odvinováním folie z role, nebo jejím přiváděním přímo od extrudéru (operace nazývaná postforming).

Vrstvené struktury podle tohoto vynálezu se vyznačují 1) dobrým leskem, 2) tvrdostí, 3) houževnatostí, 4) dobrou formovatelností za tepla, 5) odolností proti separaci vrstev při nárazu.

Jiným provedení tohoto vynálezu je kompozitní materiál sestávající z a) alespoň jedné vrstvy vrstvené struktury nebo výrobku formovaného za tepla podle tohoto vynálezu a b) z vrstvy polyolefinové pěny o nízké hustotě, jejíž hustota je 16 až 240 kg.m⁻³ a tloušťka 3 až 100 mm, s výhodou 25 až 75 mm. Touto vrstvou z polyolefinové pěny o nízké hustotě může být extrudovaný plát pěny, nebo může být tato vrstva zformována z granulátu pro výrobu pěny. Tato vrstva může být buď jednolitá, nebo může být složena z několika tenkých vrstev, které jsou navzájem spojeny, například svařením za použití tzv. "horkého nože", nebo slepením vhodným lepidlem, kterým mohou být nízkomolekulární polyolefiny, vyrobené z funkcionalizovaných monomerů s polárními skupinami, jako jsou karboxylové kyseliny s jednou dvojnou vazbou nebo jejich anhydridy, například kyselina maleinová nebo kyselina itakonová, nebo podobná

lepidla, připravená z nefunkcionalizovaných monomerů, tavná adheziva, nebo vodné emulze, či emulze v rozpouštědlech. Prostředky vhodnými pro lepení těchto vrstev jsou dále například hydrogenované uhlovodíkové pryskyřice, jako jsou zahušťovadla Regalrez, vyráběná firmou Hercules Incorporated a zahušťovadla typu Arkon P, vyráběná firmou Arakawa Chemical Incorporated (USA), amorfni polypropylénové zahušťovadlo vyráběné firmou Eastman Chemical Company a především amorfni kopolymery ethylén-propylén, které jsou obvykle známe pod označením ethylén-propylénový kaučuk (ethylene/propylene rubber - EPR). Druhá strana vrstvy kompozitu tvořená pěnou o nízké hustotě může být případně pokryta c) folií z polyolefinového materiálu, například polyethylénovou nebo polypropylénovou folií.

Zmíněná vrstvená struktura nebo výrobek formovaný za tepla mohou být připojeny ke zmíněné vrstvě z pěny o nízké hustotě například svařením, nebo pomocí vhodného lepidla, jako jsou lepidla uvedená v předchozím odstavci.

Polyolefin, který je používán pro přípravu zmíněné pěny, je s výhodou tentýž polyolefin jako polypropylén s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jeho teplota měknutí, popsany v bodu 2h.

Extrudované pláty pěny mohou být vyráběny obvyklými způsoby, jako například pomocí extruzní linky se za sebou umístěnými extrudéry. Tento způsob spočívá ve smísení polypropylénové pryskyřice s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších než je její teplota měknutí a s vysokou elasticitou taveniny s nukleačním činidlem v prvním extrudéru, po kterém následuje hnětení směsi, injikace nadouvadla do této směsi za vzniku směsi vhodné pro vypěňování, promísení a ochlazení této směsi a extrudování této směsi hubicí ve tvaru mezikruží nebo ve tvaru rovné štěrby, kterým vzniká souvislá trubice nebo souvislý plochý pás pěny. Vhodnými nukleačními činidly jsou směs kyseliny citronové a hydrogenuhličitanu sodného, mastek a oxid titaničitý. Vhodnými nadouvadly jsou uhlovodíky jako butan a isopentan, chlorované uhlovodíky, chlorfluoruhlovodíky, dusík, oxid uhličitý a jiné nereaktivní plyny.

Předpěněné granuláty používané pro výrobu pěn o nízké hustotě

mohou být připravovány například extruzí směsí polypropylénu s vysokou odolností proti protažení za teplot vyšších, než je jeho teplota měknutí, s nadouvadly, kterými mohou být například pentan, hexan, dichlortrifluorethan a methylchlorid. Před extruzí nebo během ní může být do této směsi přidáváno jedno nebo více nukleačních činidel, jako jsou mastek, koloidní oxid křemičitý, hydrogenuhličitan sodný nebo jeho směs s kyselinou citronovou nebo azodikarbonamid. Předformované granule se potom zesintrují za tepla. Forma o vhodných rozměrech se naplní předpěněným granulátem a granulát se zahřeje průchodem horkého stlačeného plynu, jako je například přehřátá pára, touto formou. Tím dojde k zesintrování a vzniku konečného výrobku.

Kompozitní materiály mohou být použity pro výrobu velkých konstrukčních dílů, například lisováním nebo formováním za tepla. Příklady takových dílů, které mohou být vyráběny z těchto materiálů, jsou koextrudované profily, kryty elektrických spotřebičů pro domácnost, těsnění do dveří, tepelně-izolační trubice, trupy a paluby lodí a kryty lodních motorů. Vlastností, které jsou požadovány u příslušných výrobků se dosáhne vhodnou kombinací jednotlivých materiálů.

Dále je uveden seznam zkušebních metod, používaných pro hodnocení vlastností výlisků:

Izodova zkouška vrubové houževnatosti	
za teploty místnosti	ASTM D-256A
modul pružnosti v ohybu	ASTM D-790-86
pevnost v ohybu	ASTM D-790-86
pevnost v tahu	ASTM D-638-89
prodloužení při přetržení	ASTM D-638-89
rychlost toku taveniny, 230 °C, 2,16 kg	ASTM 1238
tvrdost podle Rokwella	ASTM D-738, R-stupnice
houževnatost	ASTM D-3763-93

Měření lesku byla prováděna pomocí přístroje pro měření lesku při 60 ° na hladkém (nezrnitém) vzorku. Hodnota lesku vyšší než 50 byla považována za přijatelnou.

Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny údaje koncentrací v dílech a procentech hmotnostní díly a hmotnostní procenta.

Příklady provedení vynálezu

• Příklad 1

• V tomto příkladu je popsána příprava a měření fyzikálních vlastností roubovaného kopolymeru, vhodného k přípravě vrstvy 1 vrstvené struktury podle tohoto vynálezu. Tento roubovaný kopolymer byl připravován z polypropylénu jako základního polymeru, na který byly roubovány methylnmethakrylát a methylakrylát.

Polypropylén, který byl v tomto příkladu používán jako základní polymer, měl tyto vlastnosti: rychlost toku taveniny (melt flow rate - MFR) 9 g/10 min. (ASTM D-1238, 230 °C, 2,16 kg), porozitu 0,45 cm³/g a molekulovou hmotnost M_w 170 000. Monomery byly roubovány na polypropylénový základní řetězec při teplotě 113 °C za použití dříve popsaného způsobu roubování, používajícího roubování iniciovaného peroxidu. Celkově bylo přidáno devadesát pět hmotnostních dílů monomerů, z nichž 4,4 hmot.% byl methylakrylát, na 100 dílů polypropylénu. Jako peroxidický iniciátor byl použit Lupresol PMS (50 % roztok *terc.*-butylperoxy-2-ethylhexanoát v minerálním oleji), dodávaný firmou Elf Atochem. Monomery byly uváděny do reakční směsi celkovou rychlostí 1 pph/min. po dobu 95 min. Molární poměr monomerů k iniciátoru byl 120. Teplota byla potom zvýšena na 140 °C a udržována po dobu 120 min. za probublávání reakční směsi dusíkem.

Roubovaný kopolymer byl potom smísen s polypropylénem se širokou distribucí molekulových hmotností (broad molecular weight distribution polypropylene - BMWD) o indexu polydisperzity 7,4 a MFR 1 g/10 min., s podílem látek rozpustných ve xylénu 1,5 %, vyráběným firmou Montell USA Inc. Množství použitého BMWD PP použitého pro jednotlivé vzorky je

29.05.98

uvedeno v Tab. 1. Bylo přidáno množství BMWD PP, dostačující k tomu, aby jeho koncentrace odpovídala přidanému množství monomeru na 100 dílů polypropylénu, které je uvedeno v Tab. 1.

Jako aditivum zlepšující odolnost proti nárazu byl v množstvích uvedených v tabulce 1 přidán kopolymer ethylén - 1-oktén, vyráběný firmou Du Pont-Dow Elastomers.

Dále byla přidána v množství 1,13 hmot.% směs látek působící jako UV-stabilizátor, která sestávala z dále uvedených látek, vyráběných firmou Ciba-Geigy-Corporation: 0,25 hmot.% Tinuvinu 770, kterým je bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)sebakát, 0,30 hmot.% Tinivinu 328, kterým je 2-(hydroxy-3,5-di-*terc.*-amylfenyl)-2H.benztriazol, 0,25 hmot.% Chimasorbu 119, kterým je 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin, t.j. N,N' ''-[1,2-ethandiyl-bis[3-[4,6-bis-[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]propyl]-[N',N' ''-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)], 0,25 hmot.% Irganoxu B-215, kterým je směs 1 dílu antioxidantu Irganox 1010, t.j. tetrakis[methylen(3,5-di-*terc.*-butyl-4-hydroxycinnamát)]-methanu a 2 dílů UV-stabilizátoru Irgafos 168, kterým je tris(2,4-di-*terc.*-butyfenyl)fosfit, a z 0,10 hmot.% stearátu vápenatého.

Dále byl přidán přípravek 3119 Ampacet 110499 (60 % povrchově upravený TiO₂ v kopolymeru ethylén-methylacetát), jehož výrobcem je firma Ampacet Corp.

Vzorky byly smíseny s aditivy pomocí extrudéru vyráběného firmou Werner & Phleider typ ZSK, se dvěma ve stejném směru se otáčejícími šneky, s teplotou komory 220 °C, rychlostí otáčení šneků 450 ot./min. a kapacitou 100 kg/h.

Sušením vzorků smísených s aditivou při 80 °C po dobu alespoň 4 h se odstranila vlhkost. Pro všechna měření fyzikálních vlastností byly používány vzorky materiálů o délce 216 mm, šířce částí, na které jsou měření prováděna, 12,7 mm a o tloušťce 3,2 mm. Příslušná zkušební tělíska byla zhotovena na 155 g vstřikovacím stroji Battenfeld při teplotě komory 258 °C an při teplotě formy 65 °C.

Výsledky vyhodnocení vlastností u jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 1.

29.05.98

Tabulka 1

	číslo vzorku				
	1	2	3	4	5
roubovaný kopolymer (%)	80,07	78,00	63,14	59,78	39,43
účinná koncentrace přídavku					
zpolymerovaného monomeru (pph)	70	70	50	50	30
BMWD PP (%)	14,67	14,28	29,14	27,58	43,02
kaučuk (%)	2,46	4,92	4,92	9,84	14,75
směs látek, působící jako					
stabilizátor (%)	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
pigment (%)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
MFR (230 °C, 3,8 kg) g/10 min.	2,7	2,4	2,5	2,7	2,9
modul pružnosti v ohybu (MPa)	2066	2004	1929	1681	1446
pevnost v ohybu (MPa)	58,3	56,7	54,8	47,8	41,0
pevnost v tahu (MPa)	36,9	35,5	35,0	31,4	29,0
prodloužení při přetržení (%)	12	16	17	56	226
Izodova zkouška vrubové houževna-					
tosti při 23°C (m-18,49kg/m)	0,47	0,55	0,58	0,88	3,69
tvrdost podle Rockwella (R)	101	100	98	90	82
houževnatost, 23 °C (J)	32,9	36,2	41	47,5	49,1
0 °C (J)	2,5	16,8	18,3	38,3	50
-10 °C		10,4	12,9	37,1	55,4
-20 °C					54,8

Příklad 2

V tomto příkladu je popsána příprava a měření fyzikálních vlastností materiálu vhodného pro použití jako vrstva 2 vrstvené struktury podle tohoto vynálezu. Tímto materiálem byla směs polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny

29.05.98

a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí (high melt strength propylene polymer material (HMS PP) a jednoho nebo více polyolefinových materiálů.

HMS PP 1 je polypropylén s hodnotou MFR 5 až 10 g/10 min., průmyslově vyráběný firmou Montell USA Inc. Tento polypropylénový materiál s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí se připravuje dříve popsáním způsobem, ozařováním polypropylénu s nominální hodnotou MFR 1 g/10 min. dávkou přibližně 6 Mrad.

HMS PP 2 je polypropylén s hodnotou MFR <5 g/10 min., vyráběný firmou Montell USA Inc. Tento polypropylénový materiál s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí se připravuje dříve popsáním způsobem, ozařováním polypropylénu s nominální hodnotou MFR 0,6 g/10 min. dávkou přibližně 9 Mrad.

Polyolefinový materiál 1 je heterofázová polyolefinová kompozice tvořená polypropylénem obsahujícím jako přísadu zvyšující jeho odolnost proti rázu ethylén-propylénový kaučuk s celkovým obsahem ethylénových jednotek 8,9 hmotn.%. Tento materiál je vyráběn firmou Montell USA Inc.

Polyolefinový materiál 2 je heterofázová polyolefinová kompozice tvořená polypropylénem, obsahujícím jako přísadu zvyšující jeho odolnost proti rázu ethylén-propylénový kaučuk s celkovým obsahem ethylénových jednotek 8,8 hmotn.%. Tento materiál je vyráběn firmou Montell USA Inc.

Polyolefinový materiál 3 je polypropylén průmyslově vyráběný firmou Montell USA Inc., obsahující a) 33 hmotn.% ethylén-propylénového statistického kopolymeru, obsahujícího 3,3 hmotn.% ethylénu, jehož isotaktický index, definovaný jako obsah jeho frakce nerozpustné ve xylénu, je 94, b) 6,5 hmotn.% částečně krystalického kopolymeru ethylén-propylén, který je za teploty místnosti nerozpustný ve xylénu, a c) 60,5 hmotn.% ethylén-propylénového kopolymeru, který je rozpustný ve xylénu za teploty místnosti.

29.05.98

Přidána byl rovněž stabilizační směs složená z 0,15 hmotn.% stearátu vápenatého a 0,3 hmotn.% antioxidantu Irganox B-225, vztaženo na celkovou hmotnost vzorku. Antioxidant B-225 je směsí 1 dílu přípravku Irganox 1010 a 1 dílu přípravku Irgafo 168, které jsou výrobky Ciba-Geigy Corporation.

Vzorky byly míseny na 40 mm dvojšnekovém extrudéru Werner & Phleiderer, typ ZSK, se shodným směrem otáčení šneků při teplotě komory 250 °C, rychlosti otáčení šneků 350 ot/min. a rychlosti extruze 67 kg/h při přípravě vzorku 1 a 100 kg/min. při přípravě vzorku 2. Vzorek 3 byl připravován na 92 mm dvojšnekovém extrudéru

se shodným směrem otáčení šneků při teplotě komory 390 °C, rychlosti otáčení šneků 225 ot/min. a rychlosti extruze 810 kg/h.

Tělíska pro měření fyzikálních vlastností byla formována stejným způsobem jako v příkladu 1

Výsledky a zhodnocení vlastností jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

	číslo vzorku		
	1	2	3
HMS PP 1 (%)	19,91	19,91	-
HMS PP 2 (%)	-	-	19,92
polyolefinový materiál 1	79,64	-	-
polyolefinový materiál 2	-	59,73	69,72
polyolefinový materiál 3	-	19,91	9,96
stearát vápenatý	0,15	0,15	0,1
antioxidant (%)	0,3	0,3	0,3
MFR (230 °C, 2,16 kg) g/10 min.	1,1	3,0	1,9
modul pružnosti v ohybu (MPa)	1233	868	1130
pevnost v ohybu (MPa)	35,4	25,0	32,2
pevnost v tahu (MPa)	29,9	22,9	26,6
prodloužení při přetržení (%)	230	680	394
Izodova zkouška vrubové houževnatosti při 23 °C (m-18,49kg/m)	5,14	4,59	3,62
houževnatost, 23 °C (J)	35,1	32,2	40,3
0 °C (J)	11,2	38,9	44,1
-10 °C	-	43	37,9
-20 °C	3,2	36,9	20,2

Příklad 3

Příprava koextrudované vrstvené struktury byla simulována v laboratoři za použití vstřikovacího stroje Boy 203. Vstřikováním při teplotě komory 265 °C a teplotě formy 80 °C byly připraveny z různých směsí roubovaných kopolymerů disky o průměru 102 mm a tloušťce 0,84 mm (vrstva 1). Tyto disky byly potom vloženy do vnitřku formy hluboké 3,2 mm a při 270 °C byla

29.05.99

do této formy injikována vrstva 2 z polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí. Tím byla získána vrstvená struktura o tloušťce 3,2 mm. Vzorky použité pro jednotlivé vrstvy jsou uvedeny v tabulce 3.

Výsledky reometrických měření odolnosti proti rázu jsou shrnuty v tabulce 3. Složení roubovaných polymerů, tvořících vrstvu 1, jsou uvedeny v příkladu 1. Popis směsí HMS PP, tvořících materiál vrstvy 2, se nachází v příkladu 2. Tytéž zkoušky byly prováděny se srovnávacími vzorky z polyesteru vyztuženého skleněnými vlákny (glass-fiber reinforced polyester - FRP) a s ABS potaženým ASA.

Tabulka 3

vrstvená struktura		odolnost proti rázu při různých teplotách		
č. vzorku roubovaného kopolymru	č. vzorku HMS PP	celková energie (J)		
		tepl. místn.	0 °C	-20 °C
1	1	29,7	18,7	-
2	1	29,8	24	-
3	1	33	26,8	-
1	2	31,2	33,4	-
2	2	31,6	38,6	-
3	2	32,5	37,1	-
4	2	22,8	25,9	-
5	2	26,3	29,9	23,8
FRP		14,1	10,6	-
ASA/ABS		18,6	20,7	8,3

Příklad 4

Tento příklad popisuje přípravu koextrudované vrstvené struktury, ve které vrstva 1 obsahuje polypropylén roubovaný methylnmethakrylátem a methylakrylátem a vrstva 2 obsahuje směs polyolefinových materiálů 2 a 3 a polypropylénový materiál 2 s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší, než je jeho teplota měknutí.

Roubovaný kopolymer byl popsán způsobem uvedeným v Příkladu 1 a byl potom smísen s BMWD PP, popsaným v Příkladu 1. Množství roubovaného kopolymeru a BMWD PP jsou uvedena v tabulce 4. BWWD PP byl přidán v takovém množství, aby bylo dosaženo jeho účinné koncentrace vzhledem příslušným množstvím monomeru na 100 dílů polypropylénu, uvedeným v tabulce 4.

Jako modifikátor odolnosti proti rázu byl přidán kopolymer ethylén-1-oktén, vyráběný firmou Du Pont-Dow Elastomers pod obchodním názvem Engage 8150, ve množstvích uvedených v tabulce 4. Ke vzorkům 1 až 5 byla přidána směs UV-stabilizátorů ve množství odpovídajícím koncentraci 1,12 hmot.%. Ke vzorku 6 byla přidána směs UV-stabilizátorů sestávající z 19,05 hmot.% přípravku Irganox LC20 FF, který je směsí 1 dílu antioxidantu Irganox 1010 s 1 dílem stabilizátoru Irgafos 12 (2,2',2''-nitriilotriethyl-tris[3,3',5',5'-tetra-*-terc.-*butyl-1,1'-bifenyl-2,2-diyl]fosfitu) vyráběného firmou Ciba Geigy Corporation, 9,52 hmot.% modifikované vápenaté soli kyseliny mléčné, vyráběné pod obchodním názvem Pationic 1240 firmou Patco Polymer Additives Division of American Ingredients Company, 28,57 hmot.% přípravku Tinuvin 328, vyráběného firmou Ciba Geigy Corporation, 23,8 přípravku Tinuvin 770, vyráběného firmou Ciba Geigy Corporation a 23,8 hmot.% přípravku Chimassorb 119, vyráběného firmou Ciba Geigy Corporation. Uvedená směs stabilizátorů byla do vzorku 6 přidána ve množství odpovídajícím koncentraci 1,03 hmot.%.

Ve množství odpovídajícím koncentraci 1,14 hmot.% byla dále přidána směs pigmentů sestávající z 81,22 hmot.% bílého pigmentu

na bázi oxidu titaničitého, vyráběného pod označením 3113 R960 PV6 firmou E.I. Du Pont de Nemours & Company, 18,26 hmot.% N,N'-ethylen-bis(stearamidu), vyráběného firmou Morton International pod obchodním názvem Advawax 280, 0,017 hmot.% pigmentu 2607 2GLTE YEL.PY 109, vyráběného firmou Ciba-Geigy Corporation a 0.503 hmot.% pigmentu 3309 GOLD 19P BLK12, vyráběného firmou Shepherd Chemical Company.

Mísení vzorků 1 až 5 bylo prováděno způsobem popsaným v příkladu 1. Vzorek 6 byl mísen v 40 mm dvojšnekovém extrudéru Werner & Phleiderer ZSK se shodným směsem otáčení šneků, při teplotě v komoře rovné 220 °C, rychlosti otáčení šneků 430 ot./min. a rychlosti extruze 100 kg/h. Aby se odstranila přítomná vlhkost, byly vzorky připravené mísením před formováním sušeny po dobu alespoň 4 hodin při teplotě 80 °C. Tělíska pro měření fyzikálních vlastností byla připravována postupem popsaným v Příkladu 1.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 4

Tabulka 4

	číslo vzorku					
	1	2	3	4	5	6
roubovaný kopolymer (%)	79,47	77,41	62,66	59,34	39,14	77,33
účinná koncentrace přídatku zpolymerovaného monomeru (pph)	70	70	50	50	30	70
BMVD PP (%)	14,56	14,18	28,93	27,37	42,7	14,3
kaučuk (%)	2,44	4,88	4,88	9,76	14,64	4,92
směs látek, působící jako stabilizátor (%)	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,03
směs pigmentů (%)	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
MFR (230 °C, 3,8 kg) g/10 min.	3	3,2	3	3,1	3,3	4,9
modul pružnosti v ohybu (MPa)	1963	1811	1777	1467	1164	1818
pevnost v tahu (MPa)	36,2	33,7	34,5	29,2	25,4	3,34
prodloužení při přetržení (%)						36
Izodova zkouška vrubové houževna- tosti při 23°C (m-18,49kg/m)	0,42	0,54	0,51	0,88	5,00	0,42
pevnost v ohybu (MPa)	57,4	52,4	52,3	43,2	34,4	50,9
tvrdost podle Rockwella (R)	101	96	97	85	70	

Vrstva 2 obsahovala směs polypropylénového materiálu 2 s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí, polyolefinových materiálů 2 a 3, stearátu vápenatého a antioxidant B-225, vyráběnou firmou Ciba-Geigy Corporation. Jednalo se o materiály popsané v příkladu 2. Množství obou složek jsou uvedena v tabulce 5.

Příprava vzorků mísením byla prováděna způsobem popsaným v příkladu 2.

29.05.98

Zkušební tělíska pro měření fyzikálních vlastností byla tvarována způsobem popsaným v příkladu 1.

Výsledky měření fyzikálních vlastností jsou uvedeny v tabulce 2, vzorek 3.

Koextrudované vrstvené struktury byly připravovány ze směsi obsahující roubovaný kopolymer, uvedený v předcházející tabulce jako vzorek 1, a dříve popsané polypropylénové materiály s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí. Koextruze byla prováděna pomocí extrudéru s jednoduchým 152 mm šnekem a s teplotou komory 215 °C (vrstva tvořená polypropylénovými materiály s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jejich teplota měknutí) a pomocí koextrudéru s jedním 114 mm šnekem a teplotou komory 240 °C (vrstva tvořená roubovaným kopolymerem). Použitou tryskou byla dělená tryska pro vytváření povlaků se šířkou štěrbin 8,6 mm. Celková rychlost extruze byla 810 kg/hod.

Výsledky měření fyzikálních vlastností koextrudovaného vrstveného materiálu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Vrchní vrstva vrstvené struktury (vzorek č 1, Tab. 4):

roubovaný kopolymer (%)	79,47
účinná koncentrace přídavku zpolymerovaného monomeru (pph)	70
BMWD PP (%)	14,56
kaučuk (%)	2,44
směs látek, působící jako stabilizátor (%)	1,12
pigment (%)	2,41

Spodní vrstva vrstvené struktury (vzorek č 3, Tab. 2):

HMS PP 2 (%)	19,92
polyolefinový materiál 2 (%)	69,72
polyolefinový materiál 3 (%)	9,96
stearát vápenatý (%)	0,1
antioxidant (%)	0,3

Vlastnosti vrstvené struktury:

tloušťka (mm)	5,9
modul pružnosti v ohybu (MPa)	1378
pevnost v ohybu (MPa)	42,6
lesk (60°) (%)	86
tvrdost podle Rockwella (R)	
houževnatost, 23 °C (J)	79
0 °C (J)	91
-10 °C	76
-20 °C	23

29.05.98

Příklad 5

V tomto příkladu je popsána příprava koextrudované vrstvené struktury, ve které je vrstva 1 tvořena polypropylénem roubovaným směsí methylnmethakrylátu a methylakrylátu a vrstva 2 směsí polyolefinových materiálů 2 a 3 a polypropylénového materiálu 2 s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí.

Roubovaný kopolymer byl připraven způsobem popsaným v příkladu 1 a poté byl smísen s BMWD PP popsaným v příkladu 1. Použitá množství obou těchto materiálů jsou uvedena v tabulce 6. Bylo použito takové množství BMWD PP, aby účinná koncentrace přidaného monomeru byla 70 dílů na 100 dílů polypropylénu. Ke vzorkům 1 a 2 byla přidána směs UV stabilizátorů popsaná v příkladech 1 a 2, a ke vzorku 6 byla přidána směs stabilizátorů uvedená v příkladu 4. Množství přidaných směsí stabilizátorů je uvedeno v tabulce 6.

Jako aditivum zvyšující odolnost proti rázu byl přidán v množství uvedeném v tabulce 6 kopolymer ethylén - 1-oktén, vyráběný firmou Du Pont-Dow Elastomers. Dále bylo přidáno 2,41 hmot.% pigmentu, popsaného v příkladu 4.

Příprava vzorků 1 a 2 mísením jejich složek byla provedena postupem popsaným v příkladu 1. Vzorek 6 byl připraven mísením jeho složek postupem popsaným v příkladu 4.

Vrstva 2 sestávala ze směsi polypropylénového materiálu 2 s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí, z polyolefinových materiálů 2 a 3, stearátu vápenatého, antioxidantu B-225, vyráběného firmou Ciba-Geigy Corporation a z TiO_2 jako pigmentu. Polypropylénový materiál a polyolefinové materiály, které byly použity, jsou popsány v příkladu 2, jejich příslušná množství jsou uvedena v tabulce 6.

Mísení vzorků bylo provedeno způsobem, který je v příkladu 2 popsán pro vzorek 3.

Koextrudované vrstvené struktury byly připravovány ze shora popsaných vzorků polypropylénových materiálů s vysokou

29.05.98

viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší, než je jejich teplota měknutí, a z roubovaných kopolymerů 1, 2 a 6. Koextruze byla prováděna pomocí extrudéru s jednoduchým 152 mm šnekem a s teplotou komory přibližně 200 °C (vrstva tvořená polypropylénovými materiály s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jejich teplota měknutí) a pomocí koextrudéru s jedním 102 mm šnekem a teplotou komory 220 °C (vrstva tvořená roubovaným kopolymerem). Oba extrudéry měly dvojité odplynění a byly vybaveny taveninovým čerpadlem. Pro přípravu vzorků 1 a 2 byla použita dělená tryska pro vytváření povlaků se šířkou štěrby 8,6 mm. Celková rychlost extruze byla 810 kg/hod. Vzorek 6 byl vyroben pomocí dvojité trysky se šířkou štěrby 9,5 mm a při rychlosti extruze 450 kg/h.

Výsledky měření fyzikálních vlastností koextrudovaných vrstvených materiálů jsou uvedeny v tabulce 6.

29.05.98

Tabulka 6

Vrchní vrstva vrstvené struktury (vzorky uvedených čísel z Tab. 4)	vzorek č.			
	1	1	2	6
roubovaný kopolymer (%)	79,47	79,47	77,41	77,33
účinná koncentrace přídavku zpolymerovaného monomeru (pph)	70	70	70	70
BMVD PP (%)	14,56	14,56	14,18	14,3
kaučuk (%)	2,44	2,44	4,88	4,92
směs látek, působící jako stabilizátor (%)	1,12	1,12	1,12	1,03
pigment (%)	2,41	2,41	2,41	2,41
Spodní vrstva vrstvené struktury (vzorek č. 3, Tab. 2)				
HMS PP 2 (%)	19,92	19,92	19,92	19,71
polyolefinový materiál 2 (%)	69,72	69,72	69,72	69,03
polyolefinový materiál 3 (%)	9,96	9,96	9,96	9,86
stearát vápenatý (%)	0,1	0,1	0,1	0,1
TiO ₂	-	-	-	1
antioxidant (%)	0,3	0,3	0,3	0,3
Vlastnosti vrstvené struktury:				
tloušťka (mm)	3,8	5,1	7,6	7,0
modul pružnosti v ohybu (MPa)	792	1295	1081	1481
lesk (60°) (%)	89,5	90,5	87,6	87
tvrdost podle Rockwella (R)	87,3	91,5	101,5	-
houževnatost, 23 °C (J)	41	78	155	147
0 °C (J)	50,8	78,4	164,3	178,8

29.05.98

Po přečtení předcházejícího popisu budou odborníkům v dané oblasti zřejmé další charakteristické rysy, výhody a možnosti provedení tohoto vynálezu. Přestože tedy byly specifické výhody tohoto vynálezu v předcházejícím textu dostatečně popsány, je možno uskutečnit variace a modifikace těchto provedení předmětu tohoto vynálezu, jak byl popsán a jak je dále vystižen patentovými nároky, aniž by došlo k odchýlení od předmětu tohoto vynálezu a jeho podstaty.

29.05.98

dv 1172-98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Koextrudovaná vrstvená struktura složená z:

1) alespoň jedné vrstvy roubovaného kopolymeru, tvořeného polypropylénovým základním řetězcem, na který jsou naroubovány polymerizované monomery zvolené ze skupiny sestávající z

- a) alespoň jednoho akrylátového monomeru,
- b) alespoň jednoho styrenového monomeru a
- c) směsi monomerů a) a b), a

2) alespoň jedné vrstvy polyolefinového materiálu, zvoleného ze skupiny tvořené

a) krystalickým homopolymerem propylénu s indexem isotakticity vyšším než 80;

b) krystalickým statistickým kopolymerem propylénu a olefinu, zvoleného ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 s indexem isotakticity vyšším než 85, přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_8 , je maximální obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru je 20 hmotn.%;

c) krystalickým statistickým terpolymerem propylénu a dvou olefinů zvolených ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 s indexem isotakticity vyšším než 85, přičemž maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah monomerních jednotek ethylénu v tomto terpolymeru 5 hmotn.%;

29.05.99

d) polyolefinovou kompozicí sestávající z:

- i) 10 až 60 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymerem s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % ;
- ii) 5 až 25 hmotnostních dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a
- iii) 30 až 70 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 $m^3.kg^{-1}$;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 hmotn. %, hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4, tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastickým olefinem sestávajícím z:

- i) 10 až 60 hmotn. % polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymerem

29.05.99

jejichž monomerními jednotkami jsou a) ethylén a propylén b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;

ii) 20 až 60 hmotn. % amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů jejichž monomerními jednotkami jsou a) ethylén a propylén, b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa;

f) heterofázovou polyolefinovou kompozicí sestávající z:

i) 30 až 98 hmotn. % polymerního materiálu zvoleného ze skupiny tvořené polypropylénem s indexem isotakticity vyšším než 90 a z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou propylén a alespoň jeden α -olefin obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_6 , přičemž obsah α -olefinu v tomto kopolymeru je nižší než 10 hmotn. %, je-li R = H, nebo nižší než 20 hmotn. %, je-li R alkyl C_2-C_6 , případně je-li R z části H a z části alkyl C_2-C_6 ; a z

29.05.99

- ii) 2 až 70 hmotn. % elastomerního kopolymeru
- propylénu s α -olefinem obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je H nebo alkyl $\text{C}_2\text{-C}_8$, přičemž obsah α -olefinu v tomto elastomerním kopolymeru je 45 až 75 hmotn. %, a 10 až 40 hmotn. % tohoto elastomerního kopolymeru se při teplotě místnosti nerozpouští ve xylénu,
 - nebo ethylénu s α -olefinem $\text{C}_4\text{-C}_8$, obsahujícího 15 až 60 hmotn. % tohoto α -olefinu;

g) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2f); a

h) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2g) a 5 až 40 hmotn. % polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí;

kde 5 až 85 % celkové tloušťky této vrstvené struktury je tvořeno vrstvou roubovaného kopolymeru 1.

2. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné polymerizované monomery ve vrstvě 1) jsou směsí methylmethakrylátu a methylakrylátu.

3. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné polymerizované monomery ve vrstvě 1) jsou směsí methylmethakrylátu a styrénu.

4. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným polymerizovaným monomerem ve vrstvě 1) je styren.

5. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vrstva 2) je směsí polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti

20.05.99

přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí a polypropylenu obsahujícího přísadu zvyšující jeho rázuvzdornost.

6. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vrstva 1) obsahuje polypropylénový materiál zvolený ze skupiny sestávající z:

- a) krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80;
- b) krystalického statistického kopolymeru propylénu a olefinu s indexem isotakticity vyšším než 85, kde tento olefin je zvolen ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_{10} , přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_{10} je obsah jeho monomerních jednotek v tomto kopolymeru maximálně 20 hmotn.%.
- c) krystalického statistického terpolymeru propylénu a dvou olefinů s indexem isotakticity vyšším než 85, přičemž tyto dva olefiny jsou zvoleny ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 , maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah jeho monomerních jednotek v tomto terpolymeru 5 hmotn.%.
- d) polyolefinové kompozice sestávající z:
 - i) 10 až 60 hmotnostních dílů, s výhodou z 15 až 55 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85, zvoleného ze skupiny tvořené kopolymery jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo

29.05.99

c) propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. %;

ii) 5 až 25 hmotnostních dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a z

iii) 30 až 70 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď, a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer, který může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 $m^3.kg^{-1}$;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 hmotn. % a hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4 a tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastický olefin sestávající z:

i) 10 až 60 hmotn. % polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85; zvoleného ze skupiny tvořené kopolymery, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. %,

ii) 20 až 60 hmotn. %, amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů, jejichž monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) ethylén a jeden

29.05.98

z α -olefinů C_4 - C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4 - C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa.

7. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se t í m, že vrstva 1) obsahuje dále kaučukovitou složku, zvolenou ze skupiny tvořené a) olefinovým kaučukovitým kopolymerem, b) blokovým kopolymerem monoalkenylderivátu aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem, c) kaučukovitým polymerem jádro-slupka a d) směsmi dříve uvedených složek.

8. Vrstvená struktura podle nároku 6, v y z n a č u j í c í se t í m, že vrstva 1) obsahuje dále kaučukovitou složku, zvolenou ze skupiny tvořené a) olefinovým kaučukovitým kopolymerem, b) blokovým kopolymerem monoalkenylderivátu aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem, c) kaučukovitým polymerem jádro-slupka a d) směsmi dříve uvedených složek.

9. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se t í m, že vrstva 2) je směsí i) jednoho nebo více polyolefinových materiálů zvolených ze skupiny tvořené materiály uvedenými v bodech 2a) až 2h) a ii) 5 až 40 hmotn.% polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí.

10. Vrstvená struktura podle nároku 9, v y z n a č u j í c í se t í m, že zmíněným polypropylénovým materiálem s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při

20.05.99

protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí je polypropylén.

11. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se t í m, že je tvořena těmito vrstvami: i) vrstvou roubovaného kopolymeru, ve které jsou zmíněné polymerizované monomery zvoleny ze skupiny tvořené z I) methylnmethakrylátu a methylakrylátu, II) methylnmethakrylátu a styrénu, III) styrénu, a ii) vrstvou tvořenou směsí a) 5 až 30 hmotn.% polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí a b) polypropylénu obsahujícího přísadu zvyšující jeho rázuvzdornost.

12. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se t í m, že je tvořena těmito vrstvami: i) vrstvou roubovaného kopolymeru, ve které jsou zmíněné polymerizované monomery zvoleny ze skupiny tvořené z I) methylnmethakrylátu a methylakrylátu, II) methylnmethakrylátu a styrénu, III) styrénu, a ii) vrstvou tvořenou materiálem uvedeným v bodu 2d), a iii) vrstvou tvořenou týmž kopolymerem, který tvoří vrstvu i).

13. Vrstvená struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se t í m, že je tvořena těmito vrstvami: i) vrstvou roubovaného kopolymeru, ve které jsou zmíněné polymerizované monomery zvoleny ze skupiny tvořené z I) methylnmethakrylátu a methylakrylátu, II) methylnmethakrylátu a styrénu, III) styrénu, a ii) vrstvou tvořenou materiálem uvedeným v bodu 2d), a iii) vrstvou tvořenou polypropylénem obsahujícím přísadu zvyšující jeho rázuvzdornost.

14. Výrobek vyráběný kovstříkováním sestávající z:

- 1) alespoň jedné vrstvy roubovaného kopolymeru, tvořené polypropylénovým základním řetězcem, na který jsou naroubovány polymerizované monomery zvolené ze skupiny sestávající z

20.05.98

- a) alespoň jednoho akrylátového monomeru,
 - b) alespoň jednoho styrenového monomeru a
 - c) směsi monomerů a) a b), a
- 2) alespoň jedné vrstvy polyolefinového materiálu, zvoleného ze skupiny tvořené
- a) krystalickým homopolymerem propylénu s indexem isotakticity vyšším než 80;
 - b) krystalickým statistickým kopolymerem propylénu a olefinu, zvoleného ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 s indexem isotakticity vyšším než 85, přičemž je-li tímto olefinem ethylén, je maximální obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru 10 hmotn.%, a je-li tímto olefinem některý z α -olefinů C_4-C_8 , je maximální obsah monomerních jednotek v tomto kopolymeru 20 hmotn.%;
 - c) krystalickým statistickým terpolymerem propylénu a dvou olefinů zvolených ze skupiny tvořené ethylénem a α -olefiny C_4-C_8 s indexem isotakticity vyšším než 85, přičemž maximální obsah monomerních jednotek α -olefinů C_4-C_8 v tomto terpolymeru je 20 hmotn.%, a je-li jedním z těchto olefinů ethylén, je maximální obsah monomerních jednotek ethylénu v tomto terpolymeru 5 hmotn.%;
 - d) polyolefinovou kompozicí sestávající z:
 - i) 10 až 60 hmotnostních dílů krystalického polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymery s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) propylén a ethylén, nebo b) propylén, ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , nebo c) propylén

29.05.99

a jeden z α -olefinů C_4 - C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % ;

ii) 5 až 25 hmotnostních dílů kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4 - C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu; a

iii) 30 až 70 hmotnostních dílů elastomerního kopolymeru, jehož monomerními jednotkami jsou buď a) ethylén a propylén, nebo b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4 - C_8 , nebo c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4 - C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu a má limitní viskozitní číslo 0,15 až 0,4 $m^3.kg^{-1}$;

kde součet obsahů ii) a iii) v této polyolefinové kompozici je 50 až 90 hmotn. %, hmotnostní poměr ii) : iii) je nižší než 0,4, tato kompozice je připravována polymerací alespoň ve dvou stupních a má modul pružnosti nižší než 150 MPa;

e) termoplastickým olefinem sestávajícím z:

i) 10 až 60 hmotn. % polypropylénu s indexem isotakticity vyšším než 80, nebo z krystalického kopolymeru zvoleného ze skupiny tvořené kopolymery jejichž monomerními jednotkami jsou a) ethylén a propylén b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4 - C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4 - C_8 , přičemž tento kopolymer má obsah propylénových jednotek vyšší než 85 hmotn. % a index isotakticity vyšší než 85;

ii) 20 až 60 hmotn. % amorfního kopolymeru zvoleného ze skupiny kopolymerů jejichž monomerními jednotkami

29.05.99

jsou a) ethylén a propylén, b) ethylén, propylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , c) ethylén a jeden z α -olefinů C_4-C_8 , přičemž tento kopolymer může dále obsahovat 0,5 až 10 hmotn.% diénu, obsahuje méně než 70 hmotn.% ethylénu, a je za teploty místnosti rozpustný ve xylénu; a

iii) 3 až 40 hmotn. % kopolymeru ethylénu a propylénu nebo některého z α -olefinů C_4-C_8 , který je za teploty místnosti nerozpustný v xylénu,

přičemž modul pružnosti této kompozice je vyšší než 150 MPa a nižší než 1200 MPa;

f) heterofázovou polyolefinovou kompozicí sestávající z:

i) 30 až 98 hmotn. % polymerního materiálu zvoleného ze skupiny tvořené polypropylénem s indexem isotakticity vyšším než 90 a z krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85, jehož monomerními jednotkami jsou propylén a alespoň jeden α -olefin obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_6 , přičemž obsah α -olefinu v tomto kopolymeru je nižší než 10 hmotn. %, je-li R = H, nebo nižší než 20 hmotn. %, je-li R alkyl C_2-C_6 , případně je-li R z části H a z části alkyl C_2-C_6 ; a z

ii) 2 až 70 hmotn. % elastomerního kopolymeru

- propylénu s α -olefinem obecného vzorce $CH_2=CHR$, kde R je H nebo alkyl C_2-C_8 , přičemž obsah α -olefinu v tomto elastomerním kopolymeru je 45 až 75 hmotn. %, a 10 až 40 hmotn. % tohoto elastomerního kopolymeru se při teplotě místnosti nerozpouští ve xylénu,
- nebo ethylénu s α -olefinem C_4-C_8 , obsahujícího 15 až 60 hmotn. % tohoto α -olefinu;

29.05.99

g) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2f); a

h) směsmi dvou nebo více materiálů uvedených v bodech 2a) až 2g) a 5 až 40 hmotn. % polypropylénového materiálu s vysokou viskozitou taveniny a s vysokou odolností proti přetržení při protahování za teploty vyšší než je jeho teplota měknutí.

15. Výrobek zhotovený formováním za tepla, obsahující koextrudovanou vrstvenou strukturu podle nároku 1.

16. Výrobek zhotovený formováním za tepla, obsahující koextrudovanou vrstvenou strukturu podle nároku 8.

17. Výrobek zhotovený formováním za tepla, obsahující koextrudovanou vrstvenou strukturu podle nároku 11.

18. Výrobek zhotovený formováním za tepla, obsahující koextrudovanou vrstvenou strukturu podle nároku 12.

19. Výrobek zhotovený formováním za tepla, obsahující koextrudovanou vrstvenou strukturu podle nároku 13.

20. Kompozitní materiál sestávající a) z alespoň jedné vrstvy vrstveného materiálu podle nároku 1 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

21. Kompozitní materiál sestávající a) z alespoň jedné vrstvy vrstveného materiálu podle nároku 8 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

22. Kompozitní materiál sestávající a) z alespoň jedné vrstvy vrstveného materiálu podle nároku 11 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

29.05.98

23. Kompozitní materiál sestávající a) z alespoň jedné vrstvy vrstveného materiálu podle nároku 12 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

24. Kompozitní materiál sestávající a) z alespoň jedné vrstvy vrstveného materiálu podle nároku 13 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

25. Kompozitní materiál sestávající z a) výrobku vyrobeného formováním za tepla podle nároku 15 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

26. Kompozitní materiál sestávající z a) výrobku vyrobeného formováním za tepla podle nároku 16 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

27. Kompozitní materiál sestávající z a) výrobku vyrobeného formováním za tepla podle nároku 17 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

28. Kompozitní materiál sestávající z a) výrobku vyrobeného formováním za tepla podle nároku 18 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.

29. Kompozitní materiál sestávající z a) výrobku vyrobeného formováním za tepla podle nároku 19 a b) z vrstvy z polyolefinové pěny s hustotou 16 až 240 kg.m⁻³.