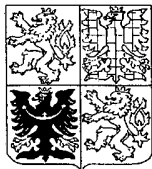


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.01.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.01.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9800245**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.04.2001**  
(Věstník č. 4/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/GB99/00021**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/35174**

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 2454**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 F 10/02**

**C 08 F 4/643**

**C 08 J 5/18**

(71) Přihlašovatel:

**BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;**

(72) Původce:

**Chai Choon Kooi, Cabries, FR;**

(74) Zástupce:

**Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Homopolymery a kopolymery ethylenu**

(57) Anotace:

Ethylenové homopolymery a kopolymery, které mají širokou distribuci molekulových hmotností, vynikající houževnatost a zlepšenou zpracovatelnost. Tyto polymery lze vyrobit v plynné fázi v jediném reaktoru a za použití jediného metallocenového katalytického systému. Tyto polymery, které mají zpravidla hustotu 0,85 až 0,95, jsou definovány svými hodnotami pevnosti taveniny MS a postranních větví s dlouhým řetězcem LCB a jsou zvláště vhodné pro aplikace, u kterých se používají nízkohustotní fólie.

CZ 2000 - 2454 A3

## Homopolymery a kopolymery ethylenu

Oblast techniky

Vynález se týká nových polymerů a zejména nových kopolymerů, které mají širokou distribuci molekulových hmotností, houževnatost a zlepšenou zpracovatelnost.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech udělala výroba polyolefinových kopolymerů, díky využívání metallocenových katalyzátorů, značný posun kupředu. Metallocenové katalyzátory zpravidla nabízejí vyšší účinnost než tradiční Zieglerovy katalyzátory a ve většině případů jsou popisovány jako katalyzátory jednomístné povahy. Díky této jednomístné povaze mají polyolefinové kokatalyzátory vyráběné pomocí metallocenových katalyzátorů často v podstatě rovnoměrnou molekulovou strukturu. Například v porovnání s materiály vyrobenými podle Zieglera mají relativně úzkou distribuci molekulových hmotností (MWD) a úzkou distribuci krátkých větví řetězce (SCBD). Určité vlastnosti metallocenových produktů jsou sice úzkou distribucí molekulových hmotností (MWD) zlepšeny, nicméně na druhé straně tato úzká distribuce způsobuje problémy, které souvisí se zpracováním těchto materiálů do použitelných výrobků a fólií. Rovnoměrná struktura SCBD materiálů vyrobených pomocí metallocenových katalyzátorů navíc znesnadňuje získání určitých struktur.

Jedním z možných přístupů, které zlepšují zpracovatelnost materiálu a které současně nezhoršují žádoucí vlastnosti materiálu, je zavedení postranních větví s dlouhým řetězcem (LCB). Produkci polyolefinů s dlouhými postranními větvemi se zabývají patenty US 5,272,236; US 278,272; US 5,380,810; a EP 659,773; EP 676,421.

Podle dalšího z možných přístupů se do polymeru před jeho zpracováním do fólií nebo výrobků přidají polymerní pomocné zpracovatelské prostředky. Tento přístup vyžaduje dodatečné zpracování, které zvyšuje celkovou nákladnost výroby.

Odlišným řešením problému je připravení kompozic, které obsahují směsi jednotlivých polymerních materiálů a jejichž cílem je maximalizovat žádoucí vlastnosti dané složky a současně minimalizovat zpracovatelské problémy. Tento přístup rovněž vyžaduje dodatečný zpracovatelský krok, který zvyšuje cenu vyrobených materiálů. Typické směsi tohoto typu popisují patenty US 4,598,128; US 4,547,551; US 5,408,004; US 5,382,630; US 5,383,631; a US 5,326,602; a WO 94/22948 a WO 95/25141.

Dalším způsobem, který se snaží řešit obtíže spojené se zpracovatelností a měnit SCBD, bylo vyvinutí různých po sobě následujících procesů, ve kterých se materiál vyrábí v řadě polymeračních reakcí, za různých reakčních podmínek, které se například provádějí v různých reaktorech. Tímto způsobem se v podstatě vyrobí materiál, který je určitým způsobem podobný směsi, přičemž tento materiál má, pokud jde o různé fyzikální vlastnosti, například distribuci molekulové hmotnosti, vyšší modalitu než jedna. Tímto způsobem mohou být sice vyrobeny polyolefinové kompozice s vynikajícími zpracovatelskými vlastnostmi, nicméně tyto

metody jsou příliš drahé a při použití jediného reaktoru komplikované. Příklady těchto způsobů lze nalézt v patentech US 5,442,018; WO 95/26990; WO 95/07942 a WO 95/10548.

Dalším potenciálně přijatelným přístupem, který se snaží zlepšit zpracovatelnost a změnit SCBD, je použití vícesložkového katalyzátoru. V některých případech se pro výrobu multimodálního materiálu použije katalyzátor, který má na jednom nosiči nanesený metallocenový katalyzátor a současně konvenční Ziegler-Nattův katalyzátor. V jiných případech lze při polymeracích polyolefinů použít dva metallocenové katalyzátory. V jediném reaktoru pracujícím za jediné sady polymerních podmínek se vyrábí složky s různou molekulovou hmotností a různým složením. Tento přístup je z hlediska řízení procesu a přípravy katalyzátoru obtížný. Tento typ katalytických systémů je například popsán v patentu WO 95/11264 a EP 676,418.

WO 96/04290 popisuje použití výhodných metallocenových komplexů podle vynálezu při výrobě ethylenových kopolymerů. Příklady 44 a 45 se konkrétně týkají přípravy polymeru v plynné fázi. Příklady popisují pouze jednohodinový nebo kratší provoz prováděný vsádkovým způsobem a neuvádí podrobnosti týkající se složení původního polymerního lože.

Patenty US 5,462,999 a US 5,405,922 popisují přípravu kopolymerů ethylenů v plynné fázi za použití metallocenového katalyzátoru naneseného na silice. Nicméně se dá předpokládat, že produkty vyrobené podle příkladové části nebudou obsahovat řetězce s dlouhými postranními větvemi a budou mít nižší hodnoty parametrů  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$ , než které jsou nárokovány v této patentové přihlášce.

Rovněž dokument EP 676421 popisuje přípravu kopolymerů v plynné fázi za použití metallocenového katalyzátoru na nosiči. Produkty vyrobené v příkladové části tohoto patentu mají zpravidla nižší hodnoty parametrů  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  a  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$ , než které jsou nárokovány v této patentové přihlášce.

Dokumenty EP 452920 a EP 495099 popisují výrobu ethylenových kopolymerů za použití metallocenových kokatalyzátorů. Opět se dá předpokládat, že příklady uvedené ve v těchto dokumentech nebudou produkovat výrobky, které by měly některé z níže zmíněných vlastností nebo dokonce všechny tyto vlastnosti.

Je tedy žádoucí umožnit výrobu polyolefinové kopolymerní kompozice, která by se snadno zpracovávala a která by se vyráběla polymerací prováděnou za použití jediného metallocenového katalytického systému, výhodně naneseného na nosiči, v jediném reaktoru, výhodně v plynné fázi, který by pracoval v semikontinuálním nebo výhodně v kontinuálním režimu za jediné sady reakčních podmínek.

Rovněž je žádoucí vyrábět polymery, které by měly stejně dobrou zpracovatelnost a rázuvzdornost jako vysoce větvený nízkohustotní polyethylen (LDPE).

Dále je vysoce žádoucí produkovat polymery, které by měly výše popsané vlastnosti a které by byly vhodné pro výrobu nízkohustotní polyethylenové fólie.

Podstata vynálezu

Nyní se zjistilo, že lze připravit kopolymery ethylenů a  $\alpha$ -olefinů, které mají zlepšenou zpracovatelnost a vykazují specifickou pevnost v tavenině. Tyto kopolymery se výhodně připravují za použití jediného metallocenového katalytického systému v reaktoru s fluidním ložem, který je určen pro polymeraci v plynné fázi.

Vynález tedy poskytuje kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku a který má:

- a) hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem, tj.  $g'$  hodnotu 0,9 nebo menší a
- b) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$ , ve které MS znamená pevnost taveniny kopolymeru uváděnou v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru uváděný v MPa, větší než 0,6.

Vynález dále poskytuje kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku a který má:

- a) hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem, tj.  $g'$  hodnotu, 0,9 nebo menší a
- b) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$ , ve které MS znamená pevnost taveniny kopolymeru uváděnou v cN a  $\dot{\gamma}$  znamená smykovou rychlost kopolymeru uváděnou v  $s^{-1}$ , větší než 7,5.

Vynález rovněž poskytuje homopolymer ethylenů nebo kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený homopolymer nebo kopolymer má:

- a) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6 a

b)  $M_w/M_n$  hodnotu v případě kopolymeru menší než 8 a v případě homopolymeru menší než 6, přičemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru nebo homopolymeru vyjádřenou v cN, P znamená extrudační tlak kopolymeru nebo homopolymeru vyjádřený v MPa a  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné průměrné molekulové hmotnosti kopolymeru nebo homopolymeru, měřeno gelovou permeační chromatografií.

Hodnota derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  je výhodně  $\geq 0,75$  a výhodněji  $\geq 0,8$ .

Vynález dále poskytuje homopolymer ethylenu nebo kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený homopolymer nebo kopolymer má:

a) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než 7,5; a

b)  $M_w/M_n$  hodnotu menší než 6,5, přičemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru vyjádřenou v cN,  $\dot{\gamma}$  znamená smykovou rychlost kopolymeru vyjádřenou v  $s^{-1}$  a  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné průměrné molekulové hmotnosti kopolymeru nebo homopolymeru, měřeno gelovou permeační chromatografií.

Vynález dále popisuje homopolymer ethylenu nebo kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený homopolymer nebo kopolymer má hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem, tj.  $g'$  hodnotu, přibližně 0,6 až 0,9. Tyto homopolymery a kopolymery podle vynálezu mohou mít rovněž buď (a) derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6 nebo (b) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než

7,5, nebo obě tyto hodnoty, přičemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru uváděnou v cN, P znamená extrudační tlak kopolymeru uváděný v MPa a  $\dot{\gamma}$  znamená smykovou rychlost kopolymeru uváděnou v  $s^{-1}$ .

Výše popsané homopolymery a kopolymery podle vynálezu, vykazují značné výhody, pokud se zpracovávají pro komerční použití. Homopolymery a kopolymery podle vynálezu lze tedy zpracovávat při nižší teplotě taveniny, nižším tlaku taveniny a nižší spotřebě energie než dříve známé polymery s ekvivalentním tavným indexem. Alternativně lze při stejných externích podmínkách dosáhnout vyššího výkonu.

Hodnotu  $g'$  příčných větví s dlouhým řetězcem lze vypočíst z hodnot získaných gelovou permeační chromatografií (GPC)/on-line viskozimetrií.

Ačkoliv se vynález neomezuje ve všech svých aspektech na homopolymery a kopolymery mající postranní větve tvořené dlouhými řetězci je výhodné, pokud všechny homopolymery a kopolymery podle vynálezu tento znak mají. V takových případech by měla být hodnota větví s dlouhým řetězcem, tj. hodnota  $g'$ , pro všechny kopolymery podle vynálezu výhodně menší než 0,9, výhodně menší než 0,8 nebo alternativně výhodně větší než 0,5. Výhodně tento parametr leží v rozmezí přibližně od 0,5 do 0,9, výhodněji v rozmezí od 0,55 do 0,85, ještě výhodněji v rozmezí přibližně od 0,6 do 0,8 a nejvýhodněji v rozmezí od 0,65 do 0,8. V případě homopolymerů by měla hodnota  $g'$  ležet v rozmezí přibližně od 0,6 do 0,9, výhodněji od 0,6 do 0,8 a nejvýhodněji od 0,65 do 0,8.

Pokud jde o pevnost taveniny (MS), extrudační tlak (P) a smykovou rychlost ( $\dot{\gamma}$ ), způsoby měření těchto parametrů



jsou odborníkům v daném oboru dobře známy. Měření parametru MS například umožňuje sestavit graf, ze kterého je možné vypočítat dvě derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$ . Tímto způsobem lze vypočítat pevnost taveniny (MS) a extrudační tlak při smykové rychlosti 500/s. Přesto, že se vynález neomezuje pouze na homopolymery a kopolymery, u kterých jsou obě tyto derivační funkce kritickým parametrem, je výhodné, pokud všechny homopolymery a kopolymery podle vynálezu splňují alespoň jednu a výhodně obě z následujících numerických omezení. Pokud jde o derivační funkci  $\delta(MS)/\delta(P)$ , tato by měla být větší než 0,6, výhodně větší než 0,65, výhodněji větší než 0,7 a nejvýhodněji větší než 0,80. Výhodně by hodnota derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  měla být větší než 0,6 a menší než 1,5, výhodněji by měla být větší nebo rovna 0,65 a menší než 1,4, ještě výhodněji by se měla pohybovat od 0,7 do 1,3 a nejvýhodněji by se měla pohybovat od 0,8 do 1,2.

Derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  by měla být větší než 7,5, výhodněji by měla být větší nebo rovna 7,75 a výhodněji by měla být větší nebo rovna 8,0. Výhodně je hodnota této derivační funkce větší než 7,5 a menší nebo rovna 15,0, výhodněji leží v rozmezí od 7,75 do 13,0 a nejvýhodněji leží v rozmezí od 8,0 do 12,0.

Kopolymery podle vynálezu mohou být rovněž definovány pomocí aktivační energie  $E_a$ , měřené pomocí dynamické rheometrie. Podle dalšího aspektu tedy vynález poskytuje kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

- (a) hodnotu  $E_a$  aktivační energie větší nebo rovnu 40 kJ/mol a

(b) hodnotu derivační funkce  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6, přičemž MS je pevnost taveniny kopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru v MPa. Ea se měří pomocí dynamické rheometrie.

Výhodně je hodnota derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,65 a výhodněji je větší než 0,75.

Derivace může být rovněž reprezentována vztahem

$$0,65 \leq \delta(MS)/\delta(P) \leq 1,4$$

a výhodně

$$0,7 \leq \delta(MS)/\delta(P) \leq 1,2.$$

U dalšího aspektu podle vynálezu je předmětem vynálezu kopolymer ethylenů a jednoho nebo více alfa olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

(a) aktivační energii Ea 40 kJ/mol nebo větší a

(b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než 7,5, přičemž MS je pevnost taveniny kopolymeru v cN a  $\dot{\gamma}$  je smyková rychlost kopolymeru v  $s^{-1}$ . Ea se měří pomocí dynamické rheometrie.

Výhodně je hodnota derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než 7,5 a nejvýhodněji je větší než 8,0.

Derivace může být rovněž reprezentována vztahem

$$8,0 \leq \delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma}) \leq 12.$$

Při normálním vytlačování polymeru, například při výrobě fólií, kdy je výrobní kapacita zpravidla vysoká, se očekává, že odpovídající smyková rychlost bude v této oblasti dosahovat hodnoty 500/s nebo vyšší. Smyková viskozita,  $\eta(500/s)$ , extrudační tlak  $P(500/s)$  a pevnost taveniny  $MS(500/s)$ , měřené při smykové rychlosti 500/s, a

to zpravidla jak při použití kapilárního rheometru, tak při použití extenzivního rheometru Rheoten, mohou být použity pro charakterizaci zpracovatelnosti polymeru (tabulka 2). Přesto, že se vynález ve všech svých aspektech neomezuje pouze na homopolymery a kopolymery, u kterých jsou tyto parametry kritické, je výhodné, pokud mají MS(500/s) větší než 13 cN, žádoucí je, pokud mají tuto hodnotu větší než 15 cN a ještě výhodnější je, pokud mají tuto hodnotu 16 cN nebo větší; hodnota P(500/s) by měla dosahovat 19 MPa nebo hodnoty nižší, ale je žádoucí, pokud tato hodnota dosahuje 18 MPa a ještě výhodnější je, pokud dosahuje 17,5 MPa nebo hodnoty nižší; a konečně hodnota  $\eta$ (500/s) by měla dosahovat 430 Pa.s nebo hodnoty nižší, výhodněji 400 Pa.s a ještě výhodněji 300 Pa.s nebo hodnoty nižší.

Podle dalšího aspektu vynález poskytuje kopolymer ethylenů a jednoho nebo více alfa olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

(a) hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem, tj. hodnotu  $g'$ , 0,9 nebo menší a

(b) pevnost taveniny MS(500/s) a extrudační tlak P(500/s) vyjádřené následujícími vztahy:

$$MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,5,$$

$$\text{výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,$$

$$\text{ještě výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 3,5,$$

přičemž MS je pevnost taveniny kopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru v MPa, vše určováno při smykové rychlosti 500/s za použití kapilárního rheometru Rosand a Göttfert Rheotens.

Podle dalšího aspektu poskytuje vynález kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

(a) aktivační energii  $E_a$  40 kJ/mol nebo větší; a

- (b) pevnost taveniny MS(500/s) a extrudační tlak P(500/s) vyjádřené vztahem:

$$MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,5,$$

$$\text{výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,$$

$$\text{ještě výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 3,5,$$

příčemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru v MPa, přičemž obě tyto hodnoty jsou určovány při smykové rychlosti 500/s za použití kapilárního rheometru Rosand a Göttfert Rheotens. Hodnota Ea se měřila pomocí dynamické rheometrie.

Dalším aspektem vynálezu je poskytnutí kopolymeru ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

- (a) pevnost taveniny MS(500/s) a  $M_w/M_n$ , které jsou vyjádřeny vztahem:

$$MS(500/s) \geq 1,13 (M_w/M_n) + 9,5 \text{ a}$$

- (b) pevnost taveniny MS(500/s) a extrudační tlak P(500/s) vyjádřené vztahem:

$$MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,5,$$

$$\text{výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 4,$$

$$\text{ještě výhodněji } MS(500/s) \geq P(500/s) - 3,5,$$

příčemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru v MPa, přičemž obě tyto hodnoty jsou určovány při smykové rychlosti 500/s za použití kapilárního rheometru Rosand a Göttfert Rheotens. Poměr  $M_w/M_n$  je poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti určený pomocí gelové chromatografie.

Dalším aspektem vynálezu je poskytnutí kopolymeru ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

- (a) pevnost taveniny MS(500/s) a  $M_w/M_n$ , které jsou vyjádřeny vztahem:

$$MS(500/s) \geq 1,13 (M_w/M_n) + 9,5; \text{ a}$$

- (b) pevnost taveniny MS(500/s) a smykovou viskozitu  $\eta(500/s)$  vyjádřené vztahem:

$$MS(500/s) \geq 0,053 \eta(500/s) - 4,0,$$

$$\text{výhodně } MS(500/s) \geq 0,053 \eta(500/s) - 3,5,$$

$$\text{výhodněji } MS(500/s) \geq 0,053 \eta(500/s) - 3,0,$$

příčemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a  $\eta$  znamená smykovou viskozitu kopolymeru v Pa.s, příčemž obě tyto hodnoty jsou určovány při smykové rychlosti 500/s za použití kapilárního rheometru Rosand a Göttfert Rheotens. Poměr  $M_w/M_n$  je poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti určený pomocí gelové chromatografie.

Parametr  $M_w/M_n$  se vypočte z odpovídajících hodnot hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti  $M_w$  a číselné průměrné molekulové hmotnosti  $M_n$ , které se získají gelovou permeační chromatografií. Ačkoliv se vynález ve všech svých aspektech neomezuje na homopolymery a kopolymery, ve kterých je tento parametr kritický, je výhodné, pokud mají všechny homopolymery a kopolymery podle vynálezu hodnotu  $M_w/M_n$  menší než 8, výhodně menší než 7, ještě výhodněji menší než 6,5 a nejvýhodněji menší než 6.

Pokud jde o další vlastnosti homopolymerů a kopolymerů podle vynálezu, hustota těchto materiálů by se měla pohybovat v rozmezí od 0,8 do 1,0, výhodně od 0,85 do 0,95 a nejvýhodněji od 0,91 do 0,93. Je výhodné, pokud se poměr proudu taveniny polymeru, měřený při zatížení 2,16 kg standardními technikami, pohybuje v rozmezí od  $0,01 \text{ dg.min}^{-1}$  do  $100 \text{ dg.min}^{-1}$  a výhodněji v rozmezí  $0,1 \text{ dg.min}^{-1}$  až  $10 \text{ dg.min}^{-1}$ . Zpravidla se hmotnostní

průměrná hmotnost materiálu pohybuje v rozmezí od 25 000 do 500 000, výhodněji od 50 000 do 250 000 a nejvýhodněji od 80 000 do 200 000. Pro kopolymery podle vynálezu je výhodné, pokud jsou z 2 % hmotn. až 30 % hmotn. a nejvýhodněji z 5 % hmotn. až 20 % hmotn. tvořeny jednotkami odvozenými z prekurzorového komonomeru.

Zdá se, že nejvýhodnější homopolymery a kopolymery podle vynálezu jsou charakteristické distribucemi molekulových hmotností (měřeno gelovou permeační chromatografií), které vykazují různé stupně odchylky od unimodality. V některých případech jsou tyto distribuce jasně bimodální, nebo dokonce složitější, a naznačují i vyšší řady modality. Tato vlastnost je jednou z vlastností, které byly sledovány dříve, ve spojení s jednomístným katalyzátorem pracujícím v jediném reakčním prostředí.

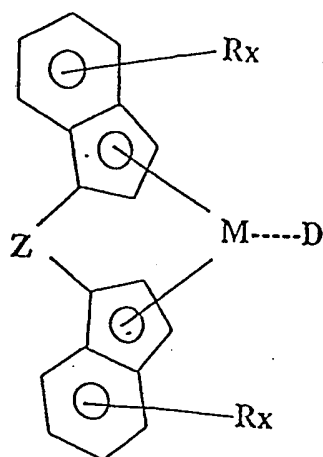
Homopolymery a kopolymery podle vynálezu se zpravidla připravují kontinuální polymerací požadovaného monomeru (monomerů) v přítomnosti jediného metallocenového katalytického systému v jediném reaktoru. Výrazem „kontinuální polymerace“ se rozumí proces, který alespoň delší časovou periodu probíhá za kontinuálního zavádění monomeru (monomerů) do reaktoru a za současného kontinuálního nebo periodického odvádění homopolymerního nebo kopolymerního produktu. Kontinuální polymerace se výhodně provádí v plynné fázi za zvýšené teploty v přítomnosti polymerních částic, které se nachází ve fluidním loži, a za kontinuální recyklace nezreagovaného monomeru (monomerů), které jsou zaváděny z výstupu z reaktoru obsahujícího fluidní lože na vstup do reaktoru. Příklady dvou možných přístupů jsou popsány v patentech EP 89961, US 53527947 a US 5541270, které jsou zde uvedeny formou odkazů. Další možný přístup uvádí patent EP 699213,

který je zde zabudován formou odkazů. Metallocenový katalytický systém obsahuje metallocenový komplex a aktivační kokatalyzátor, který je v případě způsobu prováděného v plynné fázi výhodně nesen na inertním nosiči (například na silice). Katalytický systém může být případně předpolymerován a/nebo použit v přítomnosti zachycovače pro alkyly kovů IIIa. skupiny, například zachycovače aluminiumalkylové skupiny.

Vhodné metallocenové komplexy, které lze použít pro přípravu homopolymerů a kopolymerů podle vynálezu, obsahují organokovové komplexy prvků IVB. skupiny (tj. titanové skupiny), které mají jednu až tři  $\eta^5$  navázané cyklopentadienylové, indenylové nebo fluorenylové ligandy. I když tyto ligandy mohou být nesubstituované nebo substituované na jednom nebo více atomech uhlíku substituentem, který neomezuje způsobem zahrnuje alkylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku, jsou nejvýhodnější metallocenovými komplexy ty komplexy, ve kterých jsou alespoň dva cyklopentadienylové, indenylové a fluorenylové ligandy vzájemně spojeny dvouvaznou můstkovou skupinou, například alkylenovou skupinou s 1 až 8 atomy uhlíku nebo odpovídajícími silylenovými nebo germanylenovými deriváty. Tyto alkylenové, silylenové a germanylenylové skupiny mohou být zase substituovány na svém uhlíkovém nebo křemíkovém hlavním řetězci. Alternativně lze přemostění realizovat pomocí dvouvazné fosfinoskupiny nebo aminoskupiny, přičemž třetí vazba každé z těchto skupin je navázána na alkylovou skupinu, která má 1 až 8 atomů uhlíku, nebo na fenylovou skupinu (buď substituovanou nebo nesubstituovanou).

Indenylové nebo fluorenylové ligandy mohou mít v těchto komplexech rovněž formu svých hydrogenovaných derivátů.

Nejvýhodnějšími metallocenovými komplexy jsou komplexy, které mají následující obecný vzorec:



ve kterém

- M znamená atom titanu, zirkonia nebo hafnia;
- D znamená stabilní konjugovaný dien, případně substituovaný jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami, silylovými skupinami, hydrokarbylsilylovými skupinami, silylhydrokarbylovými skupinami nebo jejich směsmi, nebo dien, který obsahuje funkční skupinu odvozenou z Lewisovy báze, přičemž substituent D má 4 až 40 nevodíkových atomů a s atomem M tvoří  $\pi$ -komplex;
- Z znamená můstkovou skupinu obsahující alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo dialkylsilylovou skupinu nebo germanylovou skupinu nebo alkylfosfinový radikál nebo aminoradikál;



R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku a x znamená 1 až 6.

Nejvýhodnějšími metallocenovými komplexy v této rodině jsou ty komplexy, u kterých rentgenová difrakce nebo NMR dokazují  $\pi$ -navázání D ligandu na atom M  $\eta^3$  způsobem. Tyto metallocenové komplexy jsou charakteristické tím, že atom M má oxidační číslo +2.

Výhodnými komplexy jsou ty komplexy, ve kterých M znamená atom zirkonia a Z znamená ethylen ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

D Ligand se nejvýhodněji zvolí ze skupiny zahrnující: s-trans- $\eta^4$ -1,4-difenyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -3-methyl-1,3-pentadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-dibenzyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -2,4-hexadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien; s-cis- $\eta^4$ -1,4-difenyl-1,3-butadien; s-cis- $\eta^4$ -3-methyl-1,3-pentadien; s-cis- $\eta^4$ -2,4-hexadien; s-cis- $\eta^4$ -1,3-pentadien; s-cis- $\eta^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien a s-cis- $\eta^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien, přičemž uvedená s-cis-dienová skupina tvoří s atomem kovu  $\pi$ -komplex.

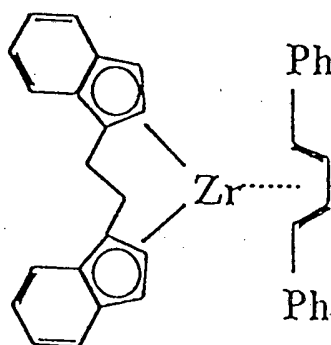
Zvláště vhodné jsou externě substituované dieny, zejména butadieny substituované 1,4-difenylovou skupinou.

Příprava těchto komplexů je vyčerpávajícím způsobem popsána v patentu WO 96/04290, který rovněž obsahuje seznam vhodných příkladů použitelných v rámci vynálezu.

Pokud má dienová skupina D funkční skupinu odvozenou z Lewisovy báze, potom může být tato skupina zvolena z následujících skupin:  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{AsR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SR}$ .

Zvláště výhodnými dieny tohoto typu jsou dieny substituované dialkylaminofenylovou skupinou, například 1-fenyl-4-(N,N<sup>i</sup>-diethylaminofenyl)-1,3-butadien.

Nejvýhodnějším komplexem je ethylenbis(indenyl)-zirkonium(II)-1,4-difenylbutadien obecného vzorce:



Rovněž výhodným komplexem je hydrogenovaný analog, tj. ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkonium(II)-1,4-difenylbutadien.

Aktivačními kokatalyzátory, které jsou pro výše popsané metallocenové komplexy vhodné, jsou výhodně tri(hydro-karbyl)borany, a zejména trialkylborany nebo triarylborany. Nejvýhodnějšími kokatalyzátory jsou perfluorované tri-(aryl)borové sloučeniny, a zejména tris(pentafluorofenyl)-boran. Další aktivátory zahrnují borátové soli kationtu, kterým je Bronstedova kyselina schopná poskytnout proton jednomu z ligandů metallocenového komplexu. Možný rozsah obou těchto typů aktivátoru uvádí patent WO 96/04290, který je zde uveden formou odkazů.

Dalším typem aktivátoru, který je vhodný pro metallocenové komplexy podle vynálezu, jsou reakční produkty (A) iontových sloučenin obsahujících kationt a

aniont, přičemž uvedený aniont má alespoň jeden substituent obsahující část, která má aktivní vodík; a (B) organokovových nebo metalloidových sloučenin, ve kterých pochází kov nebo metalloid z 1. až 14. skupiny periodické tabulky prvků.

Vhodné aktivátory podle vynálezu jsou popsány v relevantních odstavcích patentu WO 98/27119, který je zde uveden formou odkazu.

Zvláště výhodným aktivátorem tohoto typu je reakční produkt získaný z alkylamoniumtris(pentafluorfenyl)-4-(hydroxyfenyl)borátů a trialkylaminů. Výhodným aktivátorem je například reakční produkt bis(hydrogenovaného lojového alkylu)methylamoniumtris(pentafluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)-borátu a triethylaminu.

Molární poměr metallocenového komplexu ku aktivátoru, použitý při provádění způsobu podle vynálezu, se pohybuje v rozmezí od 1:10 000 do 100:1. Výhodným rozmezím je rozmezí od 1:5000 do 10:1 a nejvýhodnějším je rozmezí od 1:10 do 10:1.

Metallocenový katalytický systém, vhodný pro použití v rámci vynálezu, je výhodně nesen. Typickým nosičem může být libovolná organická nebo anorganická inertní pevná látka. Nicméně výhodné jsou porézní nosiče, například mastek, anorganické oxidy a pryskyřicové nosné materiály, například polyolefiny, které jsou pro katalýzu výhodné. Vhodné použitelné anorganické oxidy zahrnují oxidy kovů 2., 13., 14. nebo 15. skupiny, například siliku, aluminu, siliko-aluminu a jejich směsi. Dalšími anorganickými oxidy, které lze použít buď samostatně nebo v kombinaci se silikou, aluminou nebo siliko-aluminou, jsou oxid hořečnatý, oxid

titaničitý nebo oxid zirkoničitý. Dalšími vhodnými nosnými materiály, které lze v rámci vynálezu použít, jsou jemně rozptýlené polyolefiny, například polyethylen.

Nejvýhodnějším nosným materiálem, použitelným pro nesené katalyzátory používané v rámci způsobu podle vynálezu, je silika. Vhodnými silikami jsou například siliky s obchodním označením Crossfield ES70 a Davidson 948.

Silika se před použitím výhodně suší, a toto sušení se zpravidla provádí za zvýšených teplot, například 200 °C až 850 °C.

Podle dalšího aspektu vynálezu lze připravit homopolymery ethylenu nebo kopolymery ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů, které obsahují 3 až 20 atomů uhlíku, v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru, který obsahuje metallocenový komplex a aktivační kokatalyzátor, přičemž aktivačním kokatalyzátorem není alkylaluminoxan, například methylaluminoxan (MAO).

V těchto případech je tedy poskytnut kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů, které obsahují 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedený kopolymer má:

- (a) hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a
- (b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  a  $M_w/M_n$  dané vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 0,6 \log(M_w/M_n) + 0,3,$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

Tyto polymery mohou být rovněž definovány:

- (a) hodnotou  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a
- (b) hodnotou derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $M_w/M_n$  danou vztahem:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0,12 M_w/M_n$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

Tyto polymery mohou být rovněž definovány pomocí aktivační energie proudění  $E_a$  následujícím způsobem:

- (a) aktivační energie proudění  $E_a$  je 40 kJ/mol nebo vyšší; a
- (b) hodnoty derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  a  $M_w/M_n$  jsou dány vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 0,6 \log(M_w/M_n) + 0,3,$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií. Hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

Alternativně mohou být tyto polymery definovány:

- (a) aktivační energií proudění  $E_a$ , která dosahuje 40 kJ/mol nebo je vyšší; a
- (b) hodnotou derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $M_w/M_n$ , které jsou dány vztahem:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0,12 M_w/M_n,$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií. Hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

Tento polymer může být rovněž definován:

- (a) hodnotou  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a

- (b) hodnotou derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a aktivační energií proudění  $E_a$ , které jsou dány vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3,7 - 2,4 \log(E_a),$$

přičemž hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

Tyto polymery mohou být rovněž definovány:

- (a) hodnotou  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a

- (b) hodnotou derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  a aktivační energií proudění  $E_a$ , které jsou dány vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 2,75 - 1,25 \log(E_a),$$

přičemž hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

Kopolymery podle vynálezu jsou kopolymery ethylenu s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů uhlíku. Výhodněji má  $\alpha$ -olefin 3 až 10 atomů uhlíku a nejvýhodněji 3 až 8 atomů uhlíku. Příklady nejvýhodnějších  $\alpha$ -olefinů zahrnují 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Zvláště vhodnými jsou kopolymery ethylenu s 1-hexenem nebo 4-methyl-1-pentenem.

Výrobky vyrobené z nových polymerů podle vynálezu lze vyrobit za použití běžných technik používaných pro zpracování polyolefinu. Vhodnými výrobky tohoto typu jsou fólie (například lité, vyfukované atd.), vlákna a tvářené výrobky (vyrobené například za použití vstřikování do formy, vyfukování nebo rotačního tváření).

Polymerní kompozice mohou rovněž obsahovat nové polymery podle vynálezu a alespoň jeden další přírodní nebo syntetický polymer. Tyto kompozice lze připravovat běžnými způsoby, například směřováním suchých složek. Pro přípravu těchto kompozic, které obsahují nové polymery podle

vynálezu, lze použít i další vhodné zpracovatelské techniky.

Nové polymery podle vynálezu lze použít pro výrobu fólií, kterým dodávají určité konkrétní vlastnosti, které budou podrobněji popsány v příkladové části.

Nové polymery podle vynálezu lze použít pro výrobu fólií, které mají rázovou houževnatost, měřeno metodou rázové zkoušky pádem ASTM D1709 (metoda A) větší než 100 a maximálně přibližně 2000. Tyto fólie obsahují kopolymery podle vynálezu, jejichž hustota je 0,910 až 0,930, hodnota  $I_{21}/I_2$  je větší nebo rovna 35 a hodnota  $g'$  dosahuje 0,9 nebo je menší. Tyto kopolymery dále vykazují hodnoty pevnosti taveniny, které byly podrobně definovány výše.

Tyto fólie v podstatě vykazují hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6. Alternativně mohou vykazovat hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a aktivační energii proudění  $E_a$ , které jsou dány vztahem

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3,7 - 2,4 \log E_a.$$

Tyto polymery rovněž vykazují aktivační energii proudění  $E_a$  40 nebo větší.

Vynález bude nyní popsán s odkazem na následující příklady a obrázky, které reprezentují přípravu kopolymerů podle vynálezu a srovnání s komerčně dostupnými materiály, které představují známý stav techniky.

#### Stručný popis obrázků

Obr. 1 znázorňuje závislost pevnosti taveniny (MS) na extrudačním tlaku při 190 °C;

obr. 2 znázorňuje závislost pevnosti taveniny (MS) na smykové rychlosti při 190 °C;

obr. 3 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  na rychlosti proudění taveniny (2,16 kg) při 190 °C;

obr. 4 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  na rychlosti proudění taveniny (2,16 kg) při 190 °C;

obr. 5 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  na  $M_w/M_n$  při 190 °C;

obr. 6 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  na  $M_w/M_n$  při 190 °C;

obr. 7 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  na hodnotě  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem při 190 °C;

obr. 8 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  na hodnotě  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem při 190 °C;

obr. 9 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  na aktivační energii proudění ( $E_a$ ) při 190 °C; a

obr. 10 znázorňuje závislost  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  na aktivační energii proudění ( $E_a$ ) při 190 °C.

Tabulka 2 uvádí rozsah relevantních fyzikálních údajů pro sedm příkladů podle vynálezu a pro jedenáct komerčně dostupných materiálů nebo materiálů reprezentujících známý stav techniky.

Výrazy „Exceed“, „Affinity“ a „Dowlex“ jsou registrovány jako obchodní označení a jako taková jsou zde používána. Affinity FM1570, Exceed ML27MAX, Exceed 350D60,



Dowlex 2045, NTA 101, LL7206AF, LL7209AA, LD5320AA, LD5310AA a Borealis LE 65 92 jsou komerčně dostupné produkty, jejichž původ je odborníkům v daném oboru znám. EBI/Zr(IV)/MAO Je experimentální materiál vyrobený podle patentu EP 676421. P

Pro definování polymeru podle vynálezu a pro porovnání těchto polymerů s komerčně dostupnými materiály a materiály známého stavu techniky se použily následující analytické postupy.

## 1. Rheologická charakterizace

### 1.1 Kapilární rheometrie

Smyková kapilární viskozita polymerů se měřila při 190 °C za použití dvoukomorového kapilárního rheometru Rosand RH 7, který byl opatřen dvěma hlavami o průměru 1,0 mm, přičemž délka jedné hlavy byla 16 mm, zatímco druhá měla délku 0,25 mm. Vstupní úhel byl v případě obou hlav 190°. U všech výsledků byly provedeny korekce účinků vstupního a výstupního tlaku v hlavě (Bagleyho korekce) a nenewtonského proudění (Rabinowitschova korekce). Smyková viskozita při smykové rychlosti 500/s,  $\eta(500/s)$  se následně extrahovala z křivky proudění upravené již popsáním způsobem.

### 1.2 Extenzivní rheometrie měřená pomocí přístroje Rheotens

Pevnost taveniny polymeru se měřila při teplotě 190 °C za použití extenzivního rheometru Göttfert Rheotens propojeného s kapilárním rheometrem Rosand RH 7. Tavenina

polymeru se získala extrudací polymeru při konstantním tlaku ( $P$ ) hlavicí o průměru 1,5 mm a délce 30 mm, při vstupním úhlu  $90^\circ$ .

Po zvolení extrudačního tlaku se píst kapilárního rheometru uvedl do pohybu vnitřním prostorem válce o průměru 15 mm, a to rychlostí, která byla dostatečná na to, aby konstantní tlakový systém rheometru udržel konstantní tlak. Pro daný polymer se mohla při zvoleném tlaku následně vypočíst nominální smyková rychlost ( $\dot{\gamma}$ ) pro daný extrudační tlak. Extrudát se následně protahoval párem ozubených kol při vzrůstající rychlosti ( $V$ ). Rozsah zrychlení od  $0,12 \text{ cm/s}^2$  do  $1,2 \text{ cm/s}^2$  závisí na proudových charakteristikách testovaného polymeru. Protahovací síla ( $F$ ), které je extrudát vystaven, se měří pomocí převodníku a vynáší do grafu, v závislosti na rychlosti protahování. Maximální síla při přetržení je definována jako pevnost taveniny ( $MS$ ) při konstantním extrudačním tlaku ( $P$ ) nebo při odpovídající extrudační rychlosti ( $\dot{\gamma}$ ). Pro každý polymer se, v závislosti na jeho charakteristikách tečení, zvolí tři nebo čtyři extrudační tlaky (6, 8, 12, 16 MPa). Pro každý extrudační tlak se provedou minimálně tři měření pevnosti taveniny ( $MS$ ) a z nich se vypočte průměrná hodnota.

Derivace závislosti pevnosti taveniny na extrudačním tlaku a smykové rychlosti,  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$ , se pro každý polymer vypočetla ze směrnice (metoda nejmenších čtverců) v závislosti průměrné pevnosti na tlaku, resp. smykové rychlosti. Z těchto grafů se rovněž vypočte pevnost taveniny při smykové rychlosti 500/s, ( $MS(500/s)$ ), resp. extrudační tlak při smykové rychlosti 500/s, ( $P(500/s)$ ). (Viz obr. 1 a 2.)

### 1.3 Rychlost proudění taveniny (2,16 kg)

Rychlost proudění taveniny (MFR) polymerů se měřila za podmínek, které se přizpůsobily postupům popsaným v normách ISO 1133 (1991) a BS 2782: část 720A: 1979. Zaznamenala se hmotnost polymeru extrudovaného hlavou o průměru 2,095 mm, při teplotě 190 °C, během 600s časové periody a za standardního zatížení 2,16 kg.

## 2. Charakterizace molekulové struktury

Pro indikaci přítomnosti větví s dlouhým řetězcem v polymerech byla vyvinuta celá řada technik (například  $^{13}\text{C}$  NMR, GPC/LALLS, GPC/vnitřní viskozita, GPC/on-line viskozimetrie, aktivační energie rheologického proudění atd.).

### 2.1 Měření distribuce molekulových hmotností ( $M_w/M_n$ ) a větví s dlouhým řetězcem (LCB) pomocí GPC/on-line viskozimetrie

Distribuce molekulových hmotností se určila pomocí gelové permeační chromatografie/on-line viskozimetrie (GPC/OLV) na přístroji Waters 150CV. Podstatou následující metody je způsob, který popsal J. Lesec a kol., Journal of Liquid Chromatography, 17, 1029 (1994). Odborníkům v daném oboru je známo, že tato technika určuje obsah větví s dlouhým řetězcem (LCB) jako funkci molekulové hmotnosti. Přestože je možné interpretovat tento údaj ve smyslu počtu větví s dlouhým řetězcem na tisíc atomů uhlíku, alternativní přístup tento údaj interpretuje jako parametr

$g'$ , který představuje poměr naměřené vnitřní viskozity ku vnitřní viskozitě lineárního polymeru, který má stejnou molekulovou hmotnost. Lineární molekuly mají hodnotu  $g'$  rovnu 1, zatímco hodnoty nižší než 1 naznačují přítomnost větví s dlouhým řetězcem. Spolehlivost stanovení obsahu větví s dlouhým řetězcem může být jako obvykle velmi posílena kombinováním výsledků získaných použitím několika různých technik.

Průměrné hodnoty  $g'$  se vypočtou pomocí rovnice  $\langle g' \rangle_{LCB} = [\eta] / [\eta]_{lin}$ , kde  $[\eta] = \sum (w_i [\eta]_i)$  a  $[\eta]_{lin} = \sum (w_i [\eta]_{i,lin})$ , ve které  $w_i$  znamená hmotnostní frakci,  $[\eta]_i$  znamená naměřené vnitřní viskozity polymerních frakcí s větvemi s dlouhým řetězcem a  $[\eta]_{i,lin}$  znamená vnitřní viskozity ekvivalentních lineárních polymerů stejné molekulové hmotnosti pro každý vzorek, přičemž všechny tyto hodnoty se vypočtou z údajů vzorků získaných při GPC/OLV experimentu. Do průměrné hodnoty se započítají všechny molekulové hmotnosti, pro které lze získat spolehlivé hodnoty  $[\eta]_i$ . U získaných údajů se neprováděla žádná korekce příspěvku větví s krátkým řetězcem k celkové hodnotě  $g'$ . Korekce distribuce molekulových hmotností pro LCB a korekce průměrů molekulové hmotnosti pro LCB se vypočetla běžným způsobem. Při provádění analýzy polymerů, o kterých je známo, že neobsahují větve s dlouhým řetězcem, se nepoužil on-line viskozimetr a zaznamenala se pouze neupravená data. Pro tyto polymery nebyly získány hodnoty  $\langle g' \rangle_{LCB}$ .

## 2.2 Měření aktivační energie proudění ( $E_a$ )

Rheologická měření se prováděla v dynamickém režimu na přístroji Rheometrics RDS-2 s paralelními deskami o průměru

25 mm. Nejprve se provedly dva napěťové přeběhy (SS), jejichž úkolem bylo stanovit lineární viskoelastické napětí, které generuje signál kroutícího momentu, který je větší než 10 % celého rozsahu (2000 g/cm) převaděče v celém frekvenčním (například 0,01 až 100 rad/s) a teplotním (například 170 °C až 210 °C) rozsahu. První SS experiment se provedl při nejvyšší testovací teplotě (například 210 °C) a nízké frekvenci 0,1 rad/s. Tento test se použil pro stanovení citlivosti kroutivého momentu při nízké frekvenci. Druhý experiment se provedl při nejnižší testované teplotě (například 170 °C) a vysoké frekvenci 100 rad/s. Tento experiment má zajistit vhodnou volbu napětí pro lineární viskoelastickou oblast polymeru, díky které nebudou naměřené oscilační rheologické hodnoty indukovat během provádění testu strukturní změny polymeru. Tento postup se použil u všech vzorků.

Dynamické rheologické vlastnosti (například  $G'$ ,  $G''$  a  $\eta^*$ ) všech polymerů se následně měřily při 170 °C, 190 °C a 210 °C. Při každé teplotě se zaznamenala úhlová smyková frekvence (od 100 rad/s do 0,01 rad/s) při konstantním smykovém napětí stanoveném pomocí výše popsaného postupu.

Dynamický rheologický údaj se následně analyzoval pomocí Rheometrics RHIOS V4.4 Software. Pro časově teplotní závislost a pro stanovení hodnot aktivační energie proudění ( $E_a$ ) podle Arrheniovy rovnice  $a_T = \exp(E_a/kT)$ , která se týká faktoru posunu ( $a_T$ )  $E_a$ , se zvolily následující podmínky:

|                        |                                                 |
|------------------------|-------------------------------------------------|
| rheologické parametry: | $G'(\omega)$ , $G''(\omega)$ a $\eta^*(\omega)$ |
| referenční teplota:    | 190 °C                                          |
| režim posunu:          | 2D (tj. horizontální a vertikální posun)        |
| přesnost posunu:       | vysoká                                          |
| interpolační režim:    | Spline                                          |

Kopolymery podle vynálezu lze rovněž definovat pomocí poměru proudění taveniny, což je poměr  $I_{21}/I_2$ , ve kterém je  $I_{21}$  hodnota měřená při teplotě 190 °C podle normy ASTM-D-1238, podmínka E.

Kopolymery podle vynálezu mají hodnotu  $I_{21}/I_2$  větší nebo rovnu 35, výhodně větší nebo rovnu 40.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

#### Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (Příprava a použití zirkonatého polymeračního katalyzátoru)

##### (i) Ošetření siliky

Pod dusíkem se ve 240litrové nádobě připravila suspenze siliky Crossfield ES70 (20 kg, předem žíhané 5 hodin při 500 °C) ve 100 l hexanu a do této suspenze se následně přidaly 3,0 g Stadis 425 (naředěno v 1 l hexanu). Během 30 minut, při kterých se teplota suspenze udržovala na 30 °C, se za míchání do suspenze pozvolna přidal roztok TEA v hexanu (30,0 mol, 0,940M roztok). Suspenze se míchala další dvě hodiny. Hexan se oddekantoval a silika se propláchla hexanem tak, že obsah hliníku v posledním průplachu byl menší než 1 mmol hliníku/litr. Nakonec se suspenze vysušila ve vakuu při 60 °C a poskytla volně tekoucí ošetřený silikový prášek.

## (ii) Výroba katalyzátoru

V rukavicové skříni obsahující suchý dusík se do velké Schlenkovy zkumavky obsahující 100 g ošetřeného silikového prášku přidal toluen vysušený nad molekulovými sítý (350 ml). Zkumavka se dobře protřepala a vzniklá suspenze se nechala 1 hodinu stát. Do suspenze se pomocí injekční stříkačky přidal roztok tris(pentafluorfenyl)boru v toluenu (11,3 ml, 7,85 % hmotn.,  $d = 0,88 \text{ g/ml}$ ). Potom se přidal ( $\pm$ ) ethylenbis(indenyl)-1-zirkonocen-4-difenybutadien (0,845 g). Suspenze se 5 minut protřepávala a po vysušení ve vakuu při pokojové teplotě poskytla volně tekoucí, růžovo-červený prášek.

## (iii) Výroba kopolymeru ethylenu a 1-hexenu v plynné fázi za použití fluidního lože

Ethylen, 1-hexen, vodík a dusík se polymerovaly v reaktoru s kontinuálním fluidním ložem o průměru 15 cm. Polymerní produkt se z reaktoru odebíral v pravidelných intervalech. Provozní podmínky jsou shrnuty v tabulce 1. Produktem byl bílý, volně tekoucí prášek.

Příklady 2 a 3 (Příprava a použití zirkonatých katalyzátorů)

## (i) Ošetření silikového nosiče

Pod dusíkem se do 240litrové nádoby umístilo 100 l hexanu a přidalo se 1,7 g Stadis 425 (naředěno v koncentraci 1 % hmotn. v hexanu). Potom se do nádoby přidalo 11 kg siliky ES70 Crossfield (předem 5 hodin sušené

při 500 °C). Následně se v průběhu 30 minut při teplotě 30 °C přidalo 16,5 mol TEA (0,87 mol v hexanu). Potom, co se nechala směs 2 hodiny stát, se hexan oddekantoval a silika se 6x propláchla 130 l hexanu.

(ii) Výroba katalyzátoru

Do siliky připravené výše popsáním způsobem a následně vysušené se přidalo 38 l toluenu. Následně se během 15 minut při pokojové teplotě přidalo 11,7 kg ( $\pm$ ) ethylenbis(indenyl)-1-zirkonocen-4-difenylbutadienového roztoku v toluenu (1,32 % hmotn.). Potom se přidalo 0,7 g Stadis 425 (naředěno na koncentraci 1 % hmotn. v toluenu). Katalyzátor se následně vysušil za vakua (533,3 Pa) při 40 °C a poskytl volně tekoucí prášek.

Potom se v průběhu dvou hodin, za kontinuálního míchání a při pokojové teplotě, přidalo 2,33 kg tris(pentafluorfenyl)boru (6,12 % hmotn. v toluenu). Směs se nechala 1 hodinu stát a potom se opět pokračovalo v míchání. Tímto způsobem se připravil růžovo-červený katalyzátor, který obsahoval zbytky rozpouštědla.

(iii) Výroba kopolymeru ethylenu a 1-hexenu v plynné fázi za použití fluidního lože

Ethylen, 1-hexen, vodík a dusík se zavedly do reaktoru s kontinuálním fluidním ložem o průměru 45 cm. Polymerní produkt se kontinuálně odváděl z reaktoru. Provozní podmínky jsou shrnuty v tabulce 1.



Příklad 4

## (i) Ošetření siliky

Pod dusíkem se ve 240litrové nádobě připravila suspenze siliky ES70 (16 kg, předem 5 hodin žíhaná při 500 °C) ve 110 l hexanu. Potom se přidalo 1,7 g roztoku Stadis 425 naředěného v 1 l hexanu. Během 30 minut, během kterých se teplota suspenze udržovala na 30 °C, se za stálého míchání pozvolna přidal roztok TEA v hexanu (24,0 mol, 1,0M roztok). Suspenze se míchala další dvě hodiny. Hexan se odfiltraval a silika se opláchla čistým hexanem tak, že obsah hliníku v posledním průplachu byl menší než 1 mmol hliníku/litr. Nakonec se suspenze sušila ve vakuu při 60 °C a poskytla volně tekoucí ošetřený silikový prášek.

## (ii) Výroba katalyzátoru

K silikovému prášku, ošetřenému výše popsaným způsobem, se přidalo 41,6 l toluenu. V průběhu 15 minut se při pokojové teplotě přidalo 12,67 kg ( $\pm$ ) ethylenbis(indenyl)-1-zirkonocen-4-difenylobutadieno-vého roztoku v toluenu (1,16 % hmotn.) a následně se teplota zvýšila na 25 °C a udržovala po dobu 15 minut. Potom se přidalo 50 ppm roztoku Stadis 425 v 1 l toluenu. Katalyzátor se potom vysušil při 40 °C za vakua a poskytl volně tekoucí prášek.

V průběhu dvou hodin se k tomuto prášku za stálého míchání a při pokojové teplotě přidalo 2,22 kg roztoku tris(pentafluorfenyl)boru v toluenu (6,12 % hmotn.), směs se nechala jednu hodinu stát a po jejím uplynutí opět

míchala. Tímto způsobem se získal katalyzátor, který obsahoval zbytky rozpouštědla.

(iii) Výroba kopolymeru ethylenů a 1-hexenu v plynné fázi za použití fluidního lože

Polymerace se prováděla stejným způsobem jako v příkladu 1, za podmínek uvedených v tabulce 1.

#### Příklad 5

(i) Ošetření siliky

V sušárně se pod dusíkem, v podstatě stejným způsobem jako v příkladu 4, připravila ES70 silika ošetřená 26,24 kg TEA.

(ii) Výroba katalyzátoru

Deset litrů 0,0809M roztoku bis(hydrogenovaný lojový alkyl)methylamoniumtris(pentafluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)-borátu v toluenu se smísilo s 0,9 l roztoku TEA (1,01M) v toluenu. Tato směs se za míchání přidala k ošetřené silice a 45 minut míchala. V průběhu 1 hodiny se za vakua a při teplotě 31 °C odpařilo rozpouštědlo. Přidalo se 25 l 0,021M roztoku ( $\pm$ ) ethylenbis(indenyl)-1-zirkonocen-4-difenylbutadienu v toluenu a v míchání se pokračovalo 45 minut. V průběhu 105 minut se za vakua, při teplotě 34 °C, odstranilo rozpouštědlo a získal se konečný katalyzátor ocelově šedé barvy, který obsahoval méně než 0,25 % zbytkového rozpouštědla.

(iii) Výroba kopolymeru ethylenů a 1-hexenu v plynné fázi za použití fluidního lože

Polymerace se prováděla způsobem popsaným v příkladu 2 a 3 a za podmínek uvedených v tabulce 1.

#### Příklad 6

(i) Ošetření silikového nosiče

Pod dusíkem se ve 240litrové nádobě připravila suspenze siliky ES70 (16 kg, předem 5 hodin žíhaná při 500 °C) ve 110 l hexanu. Přidalo se 1,7 g roztoku Stadis 425 (v 1 l hexanu). Potom se v průběhu 30 minut, během kterých se teplota suspenze udržovala na 30 °C, za míchání pozvolna přidal roztok TEA v hexanu (24,0 mol, 0,838M roztok). Suspenze se míchala další dvě hodiny. Hexan se odfiltroval a silika se propláchla hexanem tak, že obsah hliníku v posledním průplachu byl menší než 0,5 mmol hliníku/litr. Suspenze se nakonec vysušila ve vakuu při 60 °C a poskytla volně tekoucí, silikou ošetřený prášek.

(ii) Výroba katalyzátoru

Veškerá manipulace se prováděla pod inertní dusíkovou atmosférou v suché skříní. Do 64,5 ml 0,073M roztoku bis(hydrogenovaný lojový alkyl)methylamoniumtris(penta-fluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)borátu v toluenu se přidalo 20,8 ml 0,25M roztoku octanu hlinitého v toluenu. 84,7 ml této směsi se v kvantitativním množství přidalo ke 150 g ošetřené siliky umístěné ve třilitrové baňce s kulatým dnem a výsledná směs se míchala 30 minut při pokojové teplotě.

Rozpouštědlo se odpařovalo za vakua při 30 °C až do okamžiku, kdy již nebyl pozorován žádný další vývoj těkavých složek. Bezprostředně potom se přidalo 138,3 ml 0,017M roztoku ( $\pm$ ) ethylenbis(tetrahydroindenyl)-1-zirkonocen-4-difenylobutadienu v toluenu a prášek se opět míchal 30 minut při pokojové teplotě. Rozpouštědlo se odpařovalo za vakua při pokojové teplotě až do okamžiku, kdy již nebyl pozorován žádný další vývoj těkavých složek.

- (iii) Výroba kopolymeru ethylenu a 1-hexenu v plynné fázi za použití fluidního lože

Polymerace se prováděla způsobem popsaným v příkladu 1 a za podmínek shrnutých v tabulce 1.

#### Příklad 7

Veškeré manipulace se prováděly za inertní dusíkové atmosféry v suché skříni.

- (i) Příprava siliky

Do 250ml Schlenkovy baňky se přesně odvážilo 20 g siliky Crossfield ES-70, která se předem žíhala na vzduchu při 500 °C. Přidáním 125 ml hexanu se vytvořila suspenze, do které se za současného rozvířování baňky rukou přidalo 30,8 ml 1,0M roztoku TEA v hexanu, načež se baňka nechala 1 hodinu stát. Ošetřená silika se přefiltrovala přes fritu a propláchnula několika objemy hexanu. Takto ošetřená silika se vysušila za vakua a při pokojové teplotě do konstantní

hmotnosti. Tímto způsobem se získalo 21,7 g ošetřené siliky.

(ii) Výroba katalyzátoru

Do 10ml Schlenkovy baňky se přesně odvážíly 2 g siliky ošetřené výše uvedeným způsobem a přidalo se 8 cm<sup>3</sup> toluenu. Do takto připravené suspenze se za rozvířování baňky rukou přidalo 2,4 ml 0,017M roztoku ( $\pm$ ) ethylenbis(tetrahydroindenyl)-1-zirkonocen-4-difenylbutadienu v toluenu a 0,5 ml 0,127M roztoku tris(pentafluorfenyl)boru. Rozpouštědlo se odpařovalo za vakua při pokojové teplotě do dosažení konstantní hmotnosti. Izolovalo se 1,9 g práškového katalyzátoru.

(ii) Výroba kopolymeru ethylenu a 1-hexenu v plynné fázi

Polymerace se prováděla v 2,5litrovém míchaném autoklávu s pevným ložem. Autokláv se naplnil 300 g suchého chloridu sodného a počáteční rychlost míchání byla 300 min<sup>-1</sup>. Reaktor se natlakoval ethylenem, který obsahoval 500 ppm obj. vodíku, na 0,839 MPa a zahřál na 71 °C. Do reaktoru se následně zaváděl 1-hexan až do koncentrace 6000 ppm obj., měřeno hmotovým spektrometrem. Potom se do reaktoru zavedlo 0,5 g TEA. V samostatné nádobě se smísilo 0,1 g katalyzátoru s e silikou ošetřenou dalším 0,5 g TEA. Směs katalyzátoru a siliky ošetřené TEA se následně vstříkla do reaktoru. Tlak ethylenu v reaktoru se udržoval podle potřeby a koncentrace hexanu (ppm) v reaktoru se udržovala zaváděním kapalného hexanu. Teplota se regulovala pomocí ohřívací a chladičí lázně. Po 180 minutách se zrušil

tlak v reaktoru a sůl a polymer se vypustily přes výpustní ventil. Polymer se propláchl větším množstvím destilované vody, čímž se zbavil soli a potom vysušil při 50 °C. Izolovalo se 282 g bílého práškového polymeru.

TABULKA 1

|                    | Příklad 1 | Příklad 2 | Příklad 3 | Příklad 4 | Příklad 5 | Příklad 6 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Celkový tlak (MPa) | 1,43      | 1,9       | 1,9       | 1,43      | 1,8       | 1,45      |
| Teplota (°C)       | 70        | 70        | 70        | 70        | 65        | 70        |
| C2 Tlak (MPa)      | 1,2       | 1,18      | 1,0       | 0,8       | 0,85      | 0,4       |
| H2/C2              | 0,0005    | 0,0005    | 0,0014    | 0,0003    | 0,00056   | 0,0006    |
| C6/H2              | 0,007     | 0,0061    | 0,0055    | 0,007     | 0,0057    | 0,0075    |
| Výkon (kg/h)       | 1,3       | 43        | 39        | 1         | 100       | 0,7       |

TABULKA 2

| Vlastnosti      | MFR (2,16 kg)<br>(g/10 min) | Hustota (ρ)<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> | ⟨g⟩/CB | E <sub>a</sub><br>(kJ/mol) | h (500/s)<br>(Pa.s) | KS (500/s)<br>(cN) | P (500/s)<br>(MPa) | δ (PS)/δ (log γ)<br>(cN) | δ (PS)/δ (P)<br>(cN/MPa) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------|----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| Polymery        |                             |                                     |                                |        |                            |                     |                    |                    |                          |                          |
| Příklad 1       | 1,1                         | 920                                 | 5,9                            | 0,68   | 65,1                       | 260                 | 16,7               | 15,6               | 9,22                     | 0,81                     |
| Příklad 2       | 0,3                         | 920                                 | 5,0                            | 0,74   | 74,1                       | 290                 | 19,3               | 17,5               | 8,62                     | 0,85                     |
| Příklad 3       | 1,0                         | 923                                 | 5,3                            | 0,77   | 67,0                       | 220                 | 16,2               | 14,4               | 9,19                     | 0,85                     |
| Příklad 4       | 0,9                         | 920,3                               | 5,3                            | 0,80   | 65,4                       | 240                 | 17,7               | 14,7               | 11,10                    | 1,04                     |
| Příklad 5       | 1,1                         | 917,9                               | 3,6                            | --     | 62,4                       | 385                 | 10,0               | 17,8               | 5,81                     | 0,50                     |
| Příklad 6       | 1,3                         | 921,4                               | 3,5                            | --     | 56,7                       | 400                 | 6,3                | 18,6               | 4,03                     | 0,37                     |
| Příklad 7       | 0,66                        | 926,8                               | 3,7                            | --     | 66,7                       | 455                 | 5,0                | 13,7               | 3,13                     | 0,33                     |
| Exceed MIZMAX   | 0,85                        | 926                                 | 2,3                            | 1,0    | --                         | 690                 | 4,4                | 32,0               | 2,11                     | 0,13                     |
| Exceed 350D60   | 1,12                        | 917,7                               | 2,1                            | --     | 30,8                       | 760                 | 4,0                | 31,0               | 1,77                     | 0,11                     |
| Dowlex 2045     | 1,1                         | 919                                 | 3,3                            | --     | 32,0                       | 580                 | 5,5                | 23,0               | 2,00                     | 0,15                     |
| MOBIL NVA 101   | 0,84                        | 920                                 | 3,4                            | --     | 31,0                       | 515                 | 4,8                | 25,0               | 2,15                     | 0,16                     |
| IL7209AA        | 0,9                         | 920                                 | 3,8                            | --     | 31,3                       | 570                 | 6,3                | 24,4               | 2,85                     | 0,22                     |
| IL7206AF        | 0,6                         | 920                                 | 3,9                            | --     | 31,0                       | 600                 | 9,5                | 27,0               | 4,19                     | 0,33                     |
| Borealis IB6592 | 0,15                        | 922,9                               | 11,5                           | --     | --                         | 370                 | 15,0               | 20,0               | 6,25                     | 0,70                     |
| Affinity EM1570 | 1,0                         | 915                                 | 2,2                            | 0,92   | 60,8                       | 570                 | 5,5                | 24,0               | 2,64                     | 0,19                     |
| BBU/ZE (VIM)O   | 0,77                        | 918,3                               | 3,4                            | 0,85   | 60,2                       | 440                 | 13,0               | 19,5               | 7,38                     | 0,59                     |
| UD5320AA        | 2,1                         | 921                                 | 6,8                            | 0,59   | 57,8                       | 240                 | 14,5               | 12,8               | 11,88                    | 1,05                     |
| UD6310AA        | 1,0                         | 923                                 | 7,0                            | 0,53   | 65,3                       | 300                 | 16,6               | 14,0               | 8,67                     | 1,07                     |



## Testované fólie

Fólie se vyrobily z produktu z příkladu 2 a materiálu LD5310AA pomocí jednošnekového extrudéru Collin pro vytlačování fólií (45 mm, 25L/D) vybaveného LDPE šnekem a při teplotním profilu typickém pro extrudaci nízko-hustotního polyethylenu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3 společně s výsledky příkladů 8 až 10, u kterých se použil podobný katalyzátor a polymerační podmínky jako v příkladu 2.

Z výsledků je patrné, že všechny testované polymery vykazují zlepšené extrudační vlastnosti v porovnání s kontrolním nízkohustotním polyethylenovým produktem, konkrétně nižší extrudační tlak hlavy, nižší zatížení motoru a nižší měrnou energii. U těchto produktů bylo oproti běžnému nízkohustotnímu polyethylenу rovněž neočekávaně dosaženo snížení tavných indexů. Současně bylo dosaženo podobných mechanických vlastností, jako u kontrolního nízkohustotního polyethylenu nebo dokonce i lepších.

Podobné vytlačování fólií se provádělo rovněž za použití produktů z příkladů 5 až 6, přičemž získané výsledky jsou zaznamenány v tabulce 4. Zpracování těchto produktů je v porovnání s nízkohustotním polyethylenem méně výhodné, jak dokazují hodnoty tlaku hlavy, zatížení motoru a měrné energie, nicméně mechanické vlastnosti těchto polymerů jsou podstatně lepší než mechanické vlastnosti kontrolního nízkohustotního polyethylenu a optické vlastnosti jsou srovnatelné.

## Metody testování fólií

Rázuvzdornost fólií se měřila metodou rázové zkoušky pádem podle normy ASTM D1709 (metoda A), pevnost při přetržení se stanovila podle normy ASTM D1922 a tahové vlastnosti podle normy ASTM D822. Zákal se měřil podle normy ASTM D1003 a lesk podle normy ASTM D2457.

TABULKA 3

| Příklad                                |                   | 2                                       | 8                                       | 9                                       | 10                                      | LD5310AA                                |
|----------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| <u>Misení</u>                          |                   |                                         |                                         |                                         |                                         |                                         |
| Stroj                                  |                   | ZSK53                                   | ZSK58                                   | ZSK58                                   | ZSK58                                   |                                         |
| CaSt                                   | ppm               | 1250                                    | 1250                                    | 1250                                    | 1250                                    |                                         |
| Irganox 1076                           | ppm               | 500                                     | 500                                     | 500                                     | 500                                     |                                         |
| Irgafos PEPQ                           | ppm               | 800                                     | 800                                     | 800                                     | 800                                     |                                         |
| <u>Vlastnosti pelet</u>                |                   |                                         |                                         |                                         |                                         |                                         |
| Tavný index                            | g/10 min          | 0,31                                    | 0,32                                    | 1,38                                    | 0,68                                    | 0,9                                     |
| Hustota                                | kg/m <sup>3</sup> | 920                                     | 922,9                                   | 922                                     | 919,5                                   | 921                                     |
| I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>        |                   | 95                                      | 84                                      | 51                                      | 69                                      | 62                                      |
| <u>Vytlačování fólie</u>               |                   |                                         |                                         |                                         |                                         |                                         |
| Stroj                                  |                   | Collin                                  | Collin                                  | Collin                                  | Collin                                  | Collin                                  |
| Hlava                                  | mm                | 100                                     | 100                                     | 100                                     | 100                                     | 100                                     |
| Štěrba hlavy                           | mm                | 0,8                                     | 0,8                                     | 0,8                                     | 0,8                                     | 0,8                                     |
| Teplotní profil (°C)                   |                   | 175/190/195/<br>200/200/200/<br>210/210 | 140/150/160/<br>170/170/170/<br>190/180 | 140/150/160/<br>170/170/170/<br>190/180 | 140/150/160/<br>170/170/170/<br>190/180 | 140/150/160/<br>170/170/170/<br>190/180 |
| Rychlost otáčení šneku                 | min <sup>-1</sup> | 40                                      | 40                                      | 41                                      | 40                                      | 45                                      |
| Tlak taveniny                          | MPa               | 15,1                                    | 23,8                                    | 16,6                                    | 18,7                                    | 24,5                                    |
| Výkon                                  | kg/h              | 12                                      | 12                                      | 12                                      | 12                                      | 12                                      |
| Zatížení motoru                        | A                 | 10,7                                    | 14,5                                    | 11,7                                    | 13,9                                    | 13,6                                    |
| Teplota taveniny                       | °C                | 190                                     | 165                                     | 161                                     | 162                                     | 163                                     |
| Rychlost odtahu                        | m/mm              | 10,2                                    | 8,8                                     | 11                                      | 9,1                                     | 10                                      |
| BUR                                    |                   | 2:1                                     | 2:1                                     | 2:1                                     | 2:1                                     | 2:1                                     |
| Mrazicí linka                          | mm                | 250                                     | 160                                     | 120                                     | 350                                     | 120                                     |
| Měrná energie                          | KWh/kg            | 0,12                                    | 0,17                                    | 0,14                                    | 0,16                                    | 0,18                                    |
| <u>Vlastnosti fólie</u>                |                   |                                         |                                         |                                         |                                         |                                         |
| Tloušťka                               | µm                | 38                                      | 38                                      | 38                                      | 39-41                                   | 38                                      |
| Rázuvzdornost (metoda pádem)           | g                 | 160                                     | 205                                     | 103                                     | 170                                     | 140                                     |
| Pevnost při přetržení v podélném směru | MPa               |                                         |                                         | 23,5                                    |                                         | 36                                      |
| Pevnost při přetržení v příčném směru  | MPa               |                                         |                                         | 24                                      |                                         | 25                                      |
| Prodloužení v podélném směru           | %                 |                                         |                                         | 520                                     |                                         | 350                                     |
| Prodloužení v příčném směru            | %                 |                                         |                                         | 650                                     |                                         | 710                                     |

TABULKA 4

| Příklad                         |                   | ID5310AA                            | 5                                   | 6                                   |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <u>Mísení</u>                   |                   |                                     |                                     |                                     |
| Stroj                           |                   |                                     | ZSK58                               | ZSK53                               |
| CaSt                            | ppm               |                                     | 1250                                | 1250                                |
| Irganox 1076                    | ppm               |                                     | 500                                 | 500                                 |
| Irgafos PEPQ                    | ppm               |                                     | 800                                 | 800                                 |
| <u>Vlastnosti pelet</u>         |                   |                                     |                                     |                                     |
| Tavný index                     | g/10 min          | 0,85                                | 0,52                                | 1,29                                |
| Hustota                         | kg/m <sup>3</sup> | 921                                 | 918,3                               | 921,4                               |
| I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> |                   | 61                                  | 65,4                                | 40                                  |
| <u>Vytlačování fólie</u>        |                   |                                     |                                     |                                     |
| Stroj                           |                   | Collin                              | Collin                              | Collin                              |
| Hlava                           | mm                | 100                                 | 100                                 | 100                                 |
| Štěrbina hlavy                  | mm                | 0,8                                 | 0,8                                 | 0,8                                 |
| Teplotní profil (°C)            |                   | 140/150/160/170/170/<br>170/190/180 | 140/150/160/170/170/<br>170/190/180 | 140/150/160/170/170/<br>170/190/180 |
| Rychlost otáčení šneku          | min <sup>-1</sup> | 44                                  | 42                                  | 42                                  |
| Tlak taveniny                   | MPa               | 22,4                                | 27,3                                | 29,7                                |
| Výkon                           | kg/h              | 12                                  | 12                                  | 12                                  |
| Zatížení motoru                 | A                 | 15,3                                | 16,7                                | 17,2                                |
| Teplota taveniny                | °C                | 155                                 | 153                                 | 157                                 |
| Rychlost odtahu                 | m/min             | 9,6                                 | 9,6                                 | 9,3                                 |
| BUR                             |                   | 2:1                                 | 2:1                                 | 2:1                                 |
| Mrazicí linka                   | mm                | 350                                 | 350                                 | 350                                 |
| Měrná energie                   | Kwh/kg            | 0,19                                | 0,20                                | 0,21                                |
| <u>Vlastnosti fólie</u>         |                   |                                     |                                     |                                     |
| Tloušťka                        | µm                | 38                                  | 38                                  | 38                                  |
| Rázuvzdornost (metoda pádem)    | g                 | 102                                 | 360                                 | 252                                 |
| Zákal                           | %                 | 5                                   | 10,7                                | 8,1                                 |
| Lesk                            | %                 | 72                                  | 50                                  | 61                                  |

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má
  - a) hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem  $g'$  0,9 nebo menší a
  - b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6, přičemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru v MPa.
2. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že  $g'$  je 0,8 nebo menší.
3. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,5 do 0,9.
4. Kopolymer podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,55 do 0,85.
5. Kopolymer podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,65 do 0,8.

6. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,65.
7. Kopolymer podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,80.
8. Kopolymer podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,65 a menší než 1,4.
9. Kopolymer podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že se  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  pohybuje v rozmezí od 0,8 do 1,2.
10. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má
- a) hodnotu postranních větví s dlouhým řetězcem  $g'$  0,9 nebo menší a
  - b) hodnotu derivace  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než 7,5, přičemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a  $\dot{\gamma}$  znamená smykovou rychlost kopolymeru v  $\text{s}^{-1}$ .
11. Kopolymer podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že  $g'$  je 0,8 nebo menší.
12. Kopolymer podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,5 do 0,9.

13. Kopolymer podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,55 do 0,85.

14. Kopolymer podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že se  $g'$  pohybuje v rozmezí od 0,65 do 0,8.

15. Kopolymer podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  je větší než 8,0.

16. Kopolymer podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že se  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  pohybuje v rozmezí od 8,0 do 12,0.

17. Homopolymer ethylenů nebo kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

a) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6 a

b)  $M_w/M_n$  je v případě kopolymeru menší než 8 a v případě homopolymeru menší než 6,

příčemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru nebo homopolymeru v cN a P znamená extrudační tlak kopolymeru nebo homopolymeru v MPa a  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné průměrné molekulové hmotnosti kopolymeru nebo homopolymeru, měřeno gelovou permeační chromatografií.

18. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,8.
19. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 18, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,75.
20. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  je větší než 0,8 a menší nebo roven 1,2.
21. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m , že hodnota  $M_w/M_n$  je menší než 6.
22. Homopolymer ethylenů nebo kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má
- a) hodnotu derivace  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  větší než 7,5 a
  - b)  $M_w/M_n$  menší než 6,5,
- příčemž MS znamená pevnost taveniny kopolymeru v cN a  $\dot{\gamma}$  znamená smykovou rychlost kopolymeru v  $\text{s}^{-1}$  a  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti ku číselné průměrné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou permeační chromatografií.



23. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  je větší než 8,0.

24. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 22, v y z n a č e n ý t í m , že se  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  pohybuje v rozmezí od 8,0 do 12,0.

25. Homopolymer ethylenů nebo kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem přibližně 0,6 až 0,9.

26. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m , že se hodnota  $g'$  pohybuje v rozmezí 0,65 do 0,8.

27. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší a

(b) hodnotu derivace  $\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$  a  $M_w/M_n$  dané vztahem

$$\log[\delta(\text{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 0,6 \log(M_w/M_n) + 0,3,$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

28. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a

(b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $M_w/M_n$  dané vztahem:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0,12 M_w/M_n$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

29. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) aktivační energii proudění  $E_a$  40 kJ/mol nebo vyšší; a

(b) hodnoty derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  a  $M_w/M_n$  dané vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 0,6 \log(M_w/M_n) + 0,3,$$

přičemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

30. Kopolymer ethylenů a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) aktivační energii proudění  $E_a$ , která dosahuje 40 kJ/mol nebo je vyšší; a

(b) hodnoty derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a  $M_w/M_n$ , které jsou dány vztahem:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0,12 M_w/M_n,$$

příčemž  $M_w/M_n$  znamená poměr hmotností průměrné molekulové hmotnosti ku číselné molekulové hmotnosti, měřeno gelovou chromatografií.

31. Kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a

(b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a aktivační energie proudění  $E_a$ , které jsou dány vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3,7 - 2,4 \log(E_a),$$

příčemž hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

32. Kopolymer ethylenu a jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku, v y z n a č e n ý t í m , že má

(a) hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší; a

(b) hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  a aktivační energie proudění  $E_a$ , které jsou dány vztahem:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})] \geq 2,75 - 1,25 \log(E_a),$$

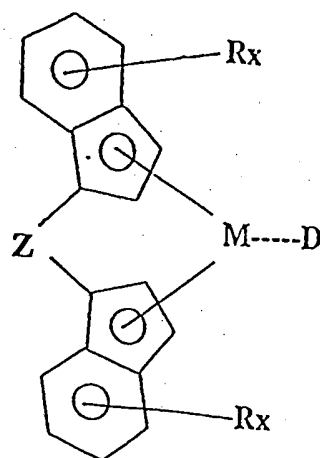
příčemž hodnota  $E_a$  je měřena dynamickou rheometrií.

33. Homopolymer nebo kopolymer podle některého z nároků 1, 10, 17, 22, 25, 27 až 32, v y z n a č e n ý t í m , že se získá kontinuální polymerací samotného

ethyleny nebo ethyleny s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů uhlíku, v plynné fázi v jediném reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru.

34. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 33, v y z n a č e n ý t í m , že se získá kontinuální polymerací samotného ethyleny nebo ethyleny s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů uhlíku, v plynné fázi v jediném reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic, přičemž recyklační smyčka spojuje vstup a výstup reaktoru, prostředek pro odvádění homopolymeru nebo kopolymeru z reaktoru pracuje v průběhu polymerace kontinuálně nebo periodicky a polymerace se provádí v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru.

35. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 33 nebo 34, v y z n a č e n ý t í m , že se získá kontinuální polymerací samotného ethyleny nebo ethyleny s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů uhlíku, v plynné fázi v jediném reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru následujícího obecného vzorce:

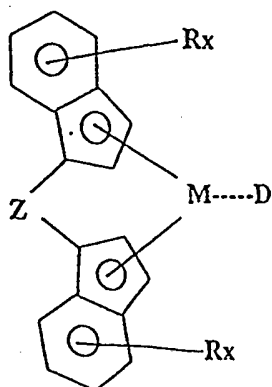


ve kterém

- M znamená atom titanu, zirkonia nebo hafnia;
- D znamená stabilní konjugovaný dien, případně substituovaný jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami, silylovými skupinami, hydrokarbylsilylovými skupinami, silylhydrokarbylovými skupinami nebo jejich směsmi, přičemž substituent D má 4 až 40 nevodíkových atomů a s atomem M tvoří  $\pi$ -komplex;
- Z znamená můstkovou skupinu obsahující alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo dialkylsilylovou skupinu nebo germanylovou skupinu nebo alkylfosfinový radikál nebo aminoradikál;
- R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku a x znamená 1 až 6.

36. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 33 nebo 34, v y z n a č e n ý t í m , že se získá kontinuální polymerací samotného ethylenu nebo ethylenu s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů

uhlíku, v plynné fázi v jediném reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru následujícího obecného vzorce:



ve kterém

M znamená kationt titanu, zirkonia nebo hafnia v oxidačním stavu +2;

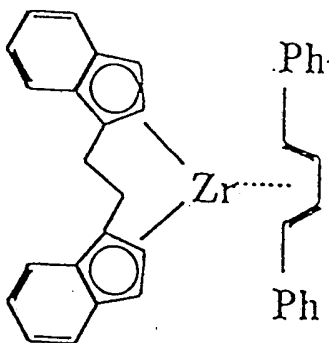
D znamená stabilní konjugovaný dien zvolený ze skupiny zahrnující s-trans- $\eta^4$ -1,4-difenyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -3-methyl-1,3-pentadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-dibenzyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -2,4-hexadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien; s-trans- $\eta^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien; s-cis- $\eta^4$ -1,4-difenyl-1,3-butadien; s-cis- $\eta^4$ -3-methyl-1,3-pentadien; s-cis- $\eta^4$ -2,4-hexadien; s-cis- $\eta^4$ -1,3-pentadien; s-cis- $\eta^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien a s-cis- $\eta^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien, přičemž uvedená s-cis-dienová skupina tvoří s atomem kovu  $\pi$ -komplex;

Z znamená můstkovou skupinu obsahující alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo dialkylsilylovou

skupinu nebo germanylovou skupinu nebo alkylfosfinový radikál nebo aminoradikál;

R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku a x znamená 1 až 6.

37. Homopolymer nebo kopolymer podle nároku 33 nebo 34, v y z n a č e n ý t í m , že se získá kontinuální polymerací samotného ethyleny nebo ethyleny s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny, které mají 3 až 20 atomů uhlíku, v plynné fázi v jediném reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti jediného metallocenového katalyzátoru následujícího obecného vzorce:



38. Fólie, v y z n a č e n á t í m , že má rázovou houževnatost, měřeno metodou rázové zkoušky pádem podle normy ASTM D-1709 (metoda A), větší než 100 a menší nebo rovnu přibližně 2000 a obsahuje kopolymer podle nároků 1, 10, 17, 22, 25, 27 až 32.

39. Fólie, v y z n a č e n á t í m , že má rázovou houževnatost, měřeno metodou rázové zkoušky pádem podle normy ASTM D-1709 (metoda A), větší než 100 a menší nebo rovnu přibližně 2000 a obsahuje kopolymer ethylenů a  $\alpha$ -olefinů se 3 až 10 atomy uhlíku, který má hustotu 0,910 až 0,930, hodnotu  $I_{21}/I_2$  větší nebo rovnu 35, hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší a hodnotu derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  větší než 0,6.

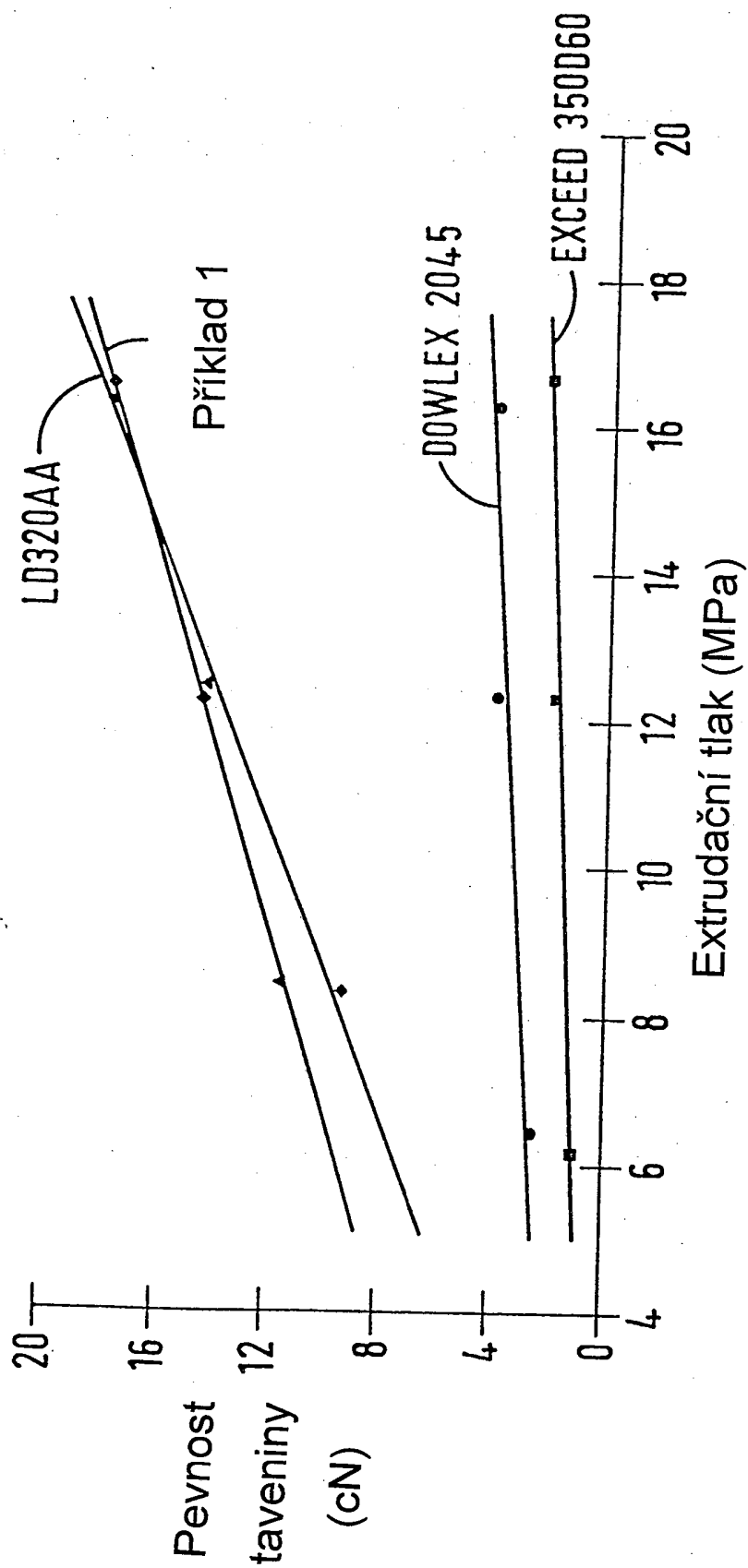
40. Fólie, v y z n a č e n á t í m , že má rázovou houževnatost, měřeno metodou rázové zkoušky pádem podle normy ASTM D-1709 (metoda A), větší než 100 a menší nebo rovnu přibližně 2000 a obsahuje kopolymer ethylenů a  $\alpha$ -olefinů se 3 až 10 atomy uhlíku, který má hustotu 0,910 až 0,930, hodnotu  $I_{21}/I_2$  větší nebo rovnu 35, hodnotu  $g'$  postranních větví s dlouhým řetězcem 0,9 nebo menší a hodnota derivace  $\delta(MS)/\delta(P)$  a aktivační energie proudění  $E_a$  je dána vztahem

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3,7 - 2,4 \log(E_a).$$

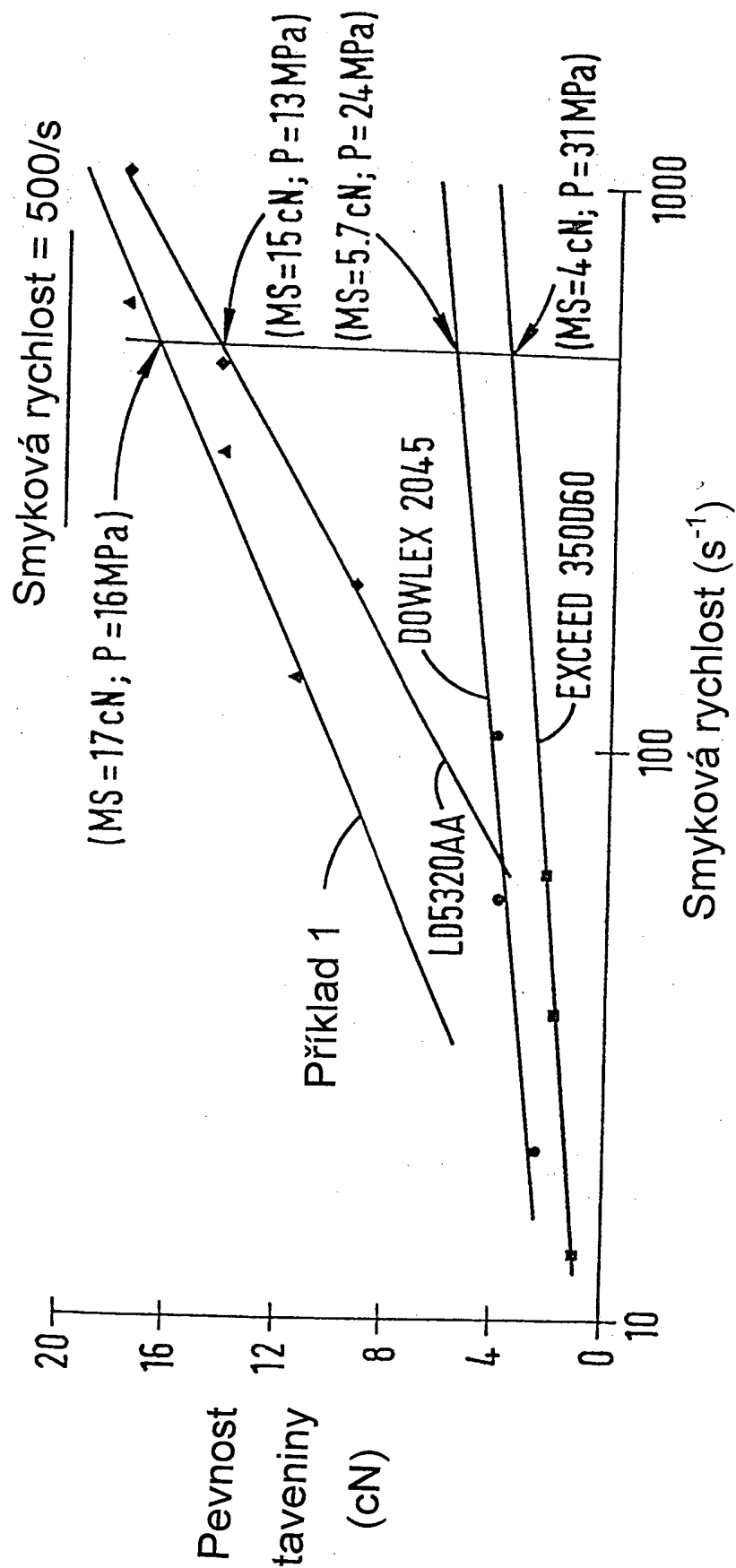
Zastupuje:



1/10

**Obr. 1** Zpracovatelnost: pevnost taveniny při 190 °C

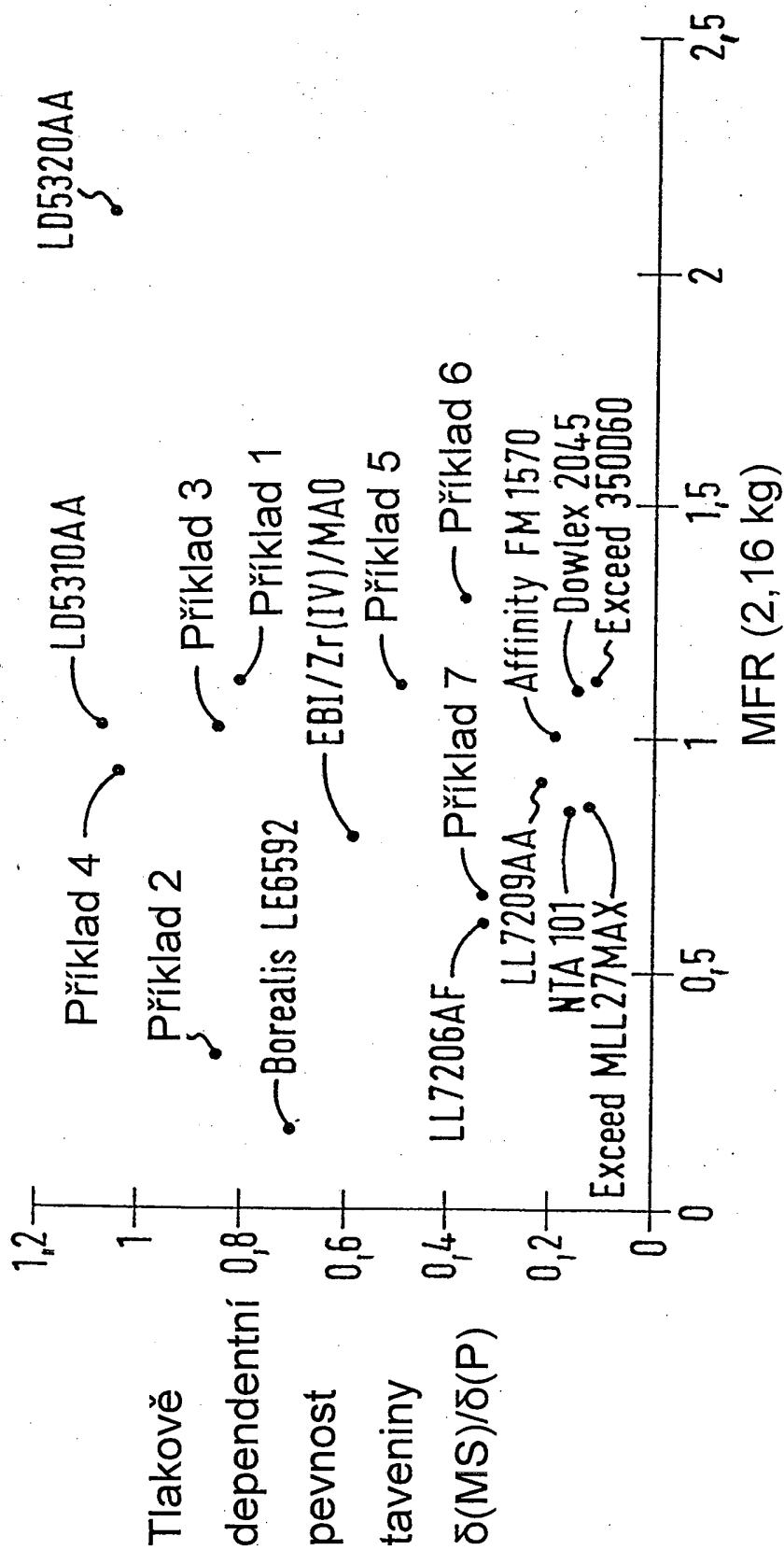
2/10

**Obr. 2** Zpracovatelnost: pevnost taveniny při 190 °C

3/10

**Obr. 3** Tlakově dependentní pevnost taveniny

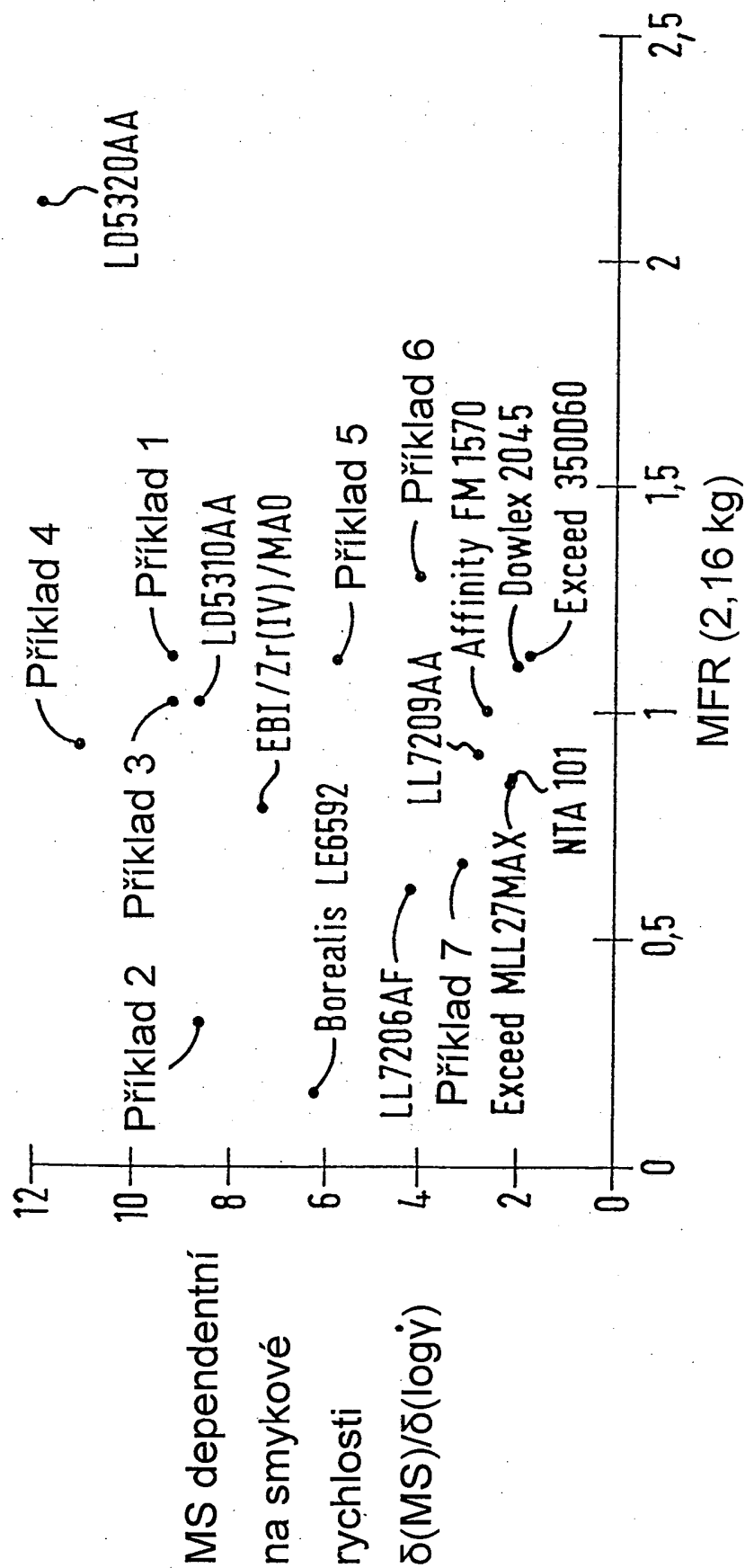
vs. MFR při 190 °C



4/10

MS dependentní na smykové rychlosti  
vs. MFR při 190 °C

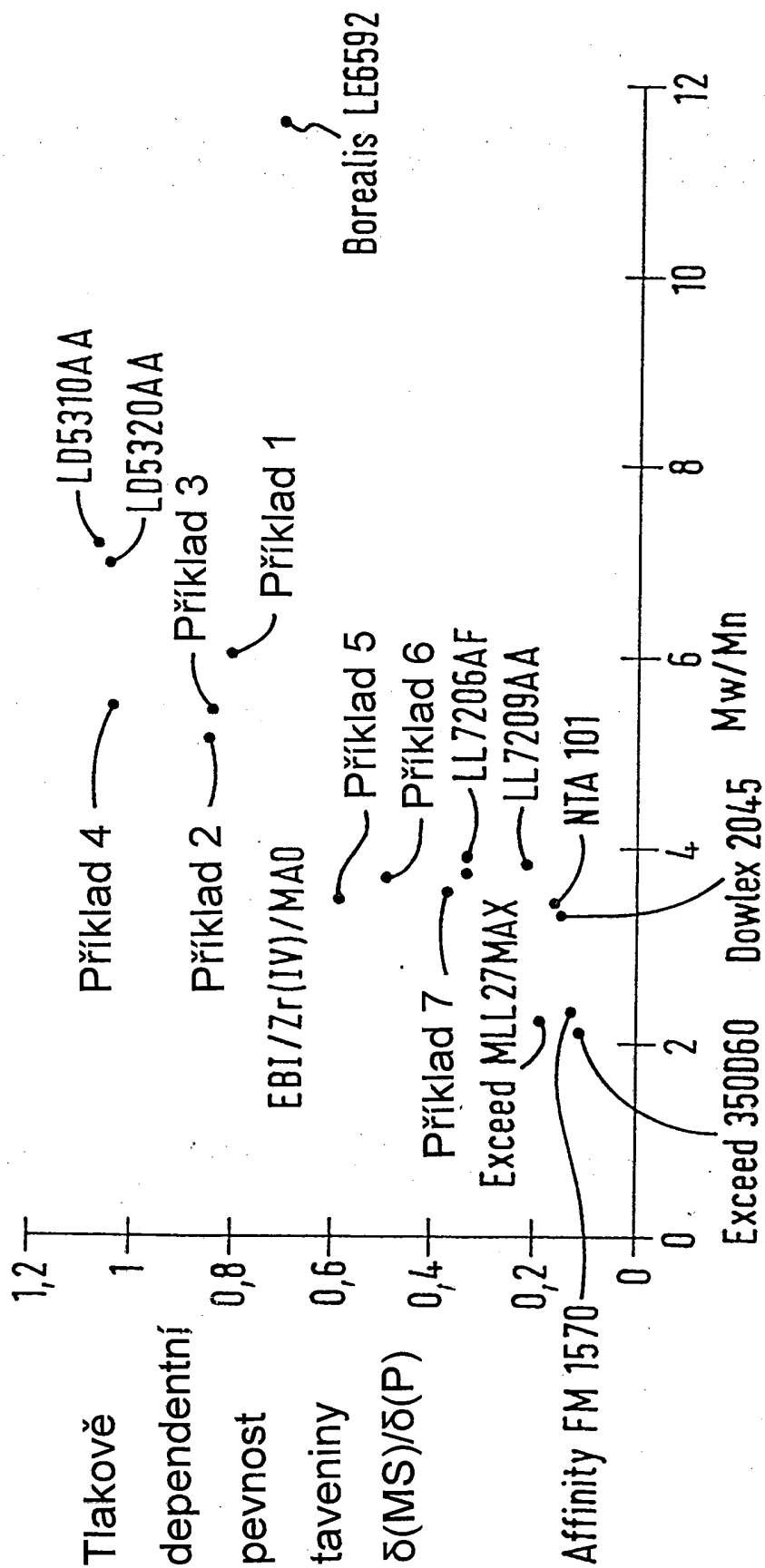
Obr. 4



5/10

**Obr. 5** Tlakově dependentní pevnost taveniny

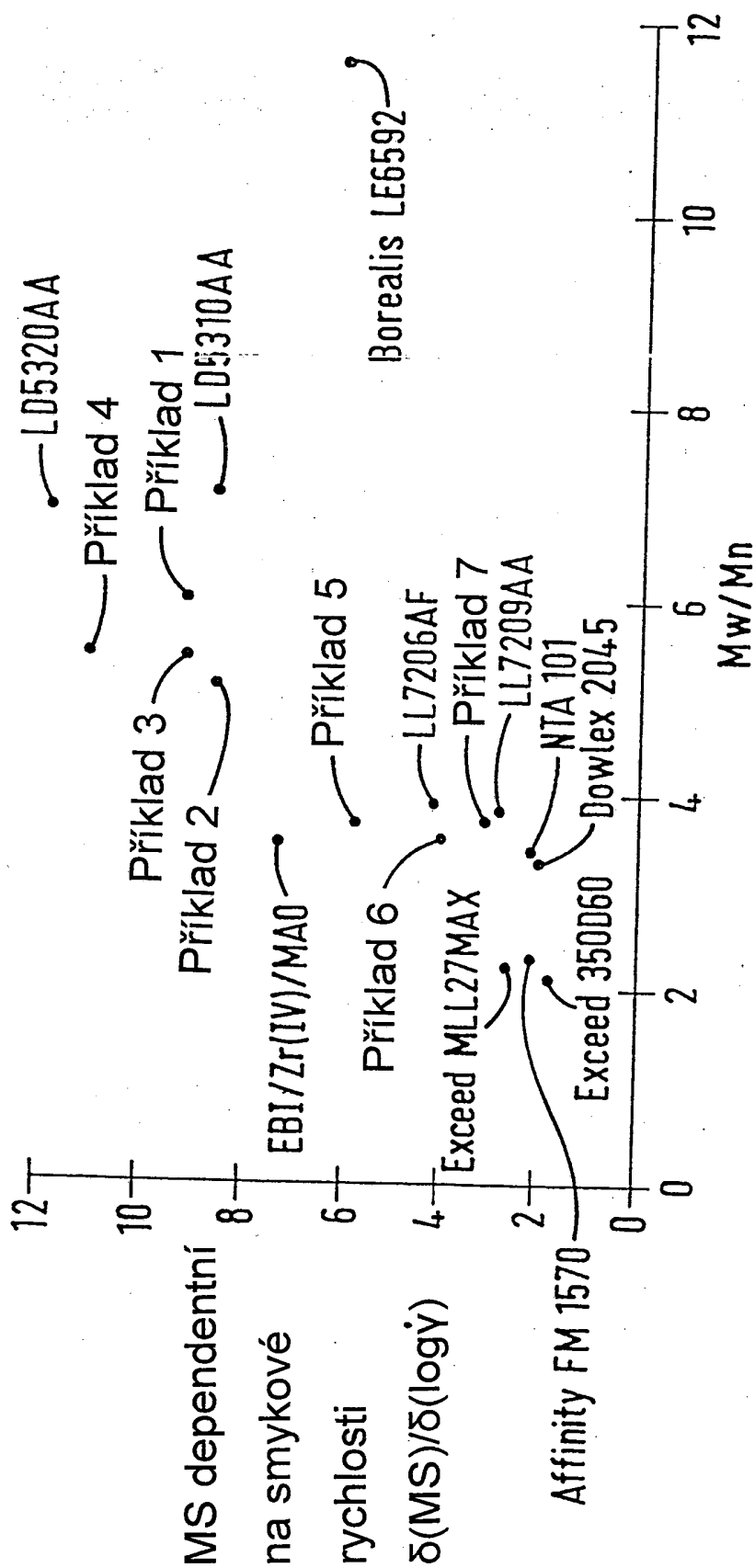
vs. MWD při 190 °C



6/10

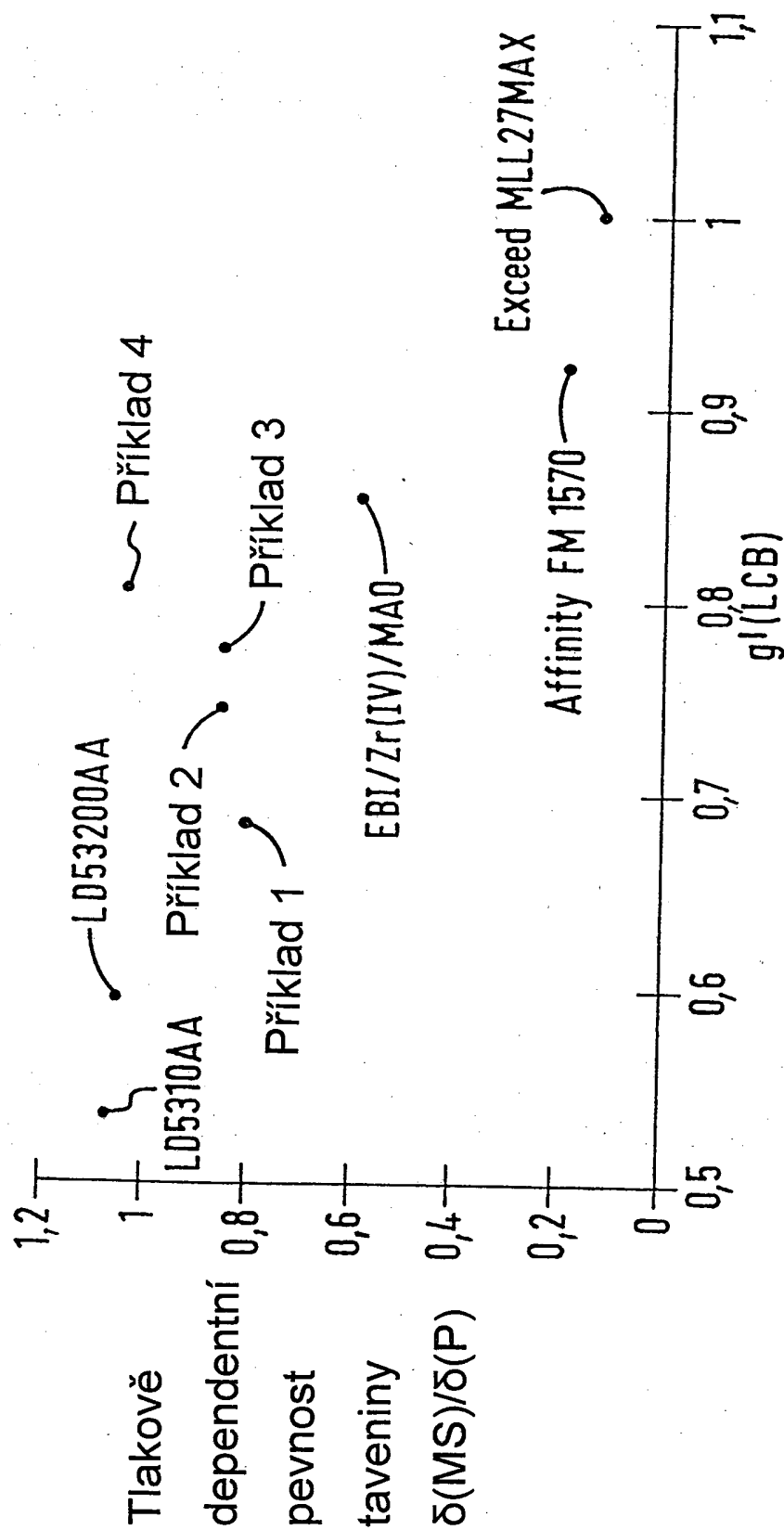
**Obr. 6** MS dependentní na smykové rychlosti

vs. MWD při 190 °C



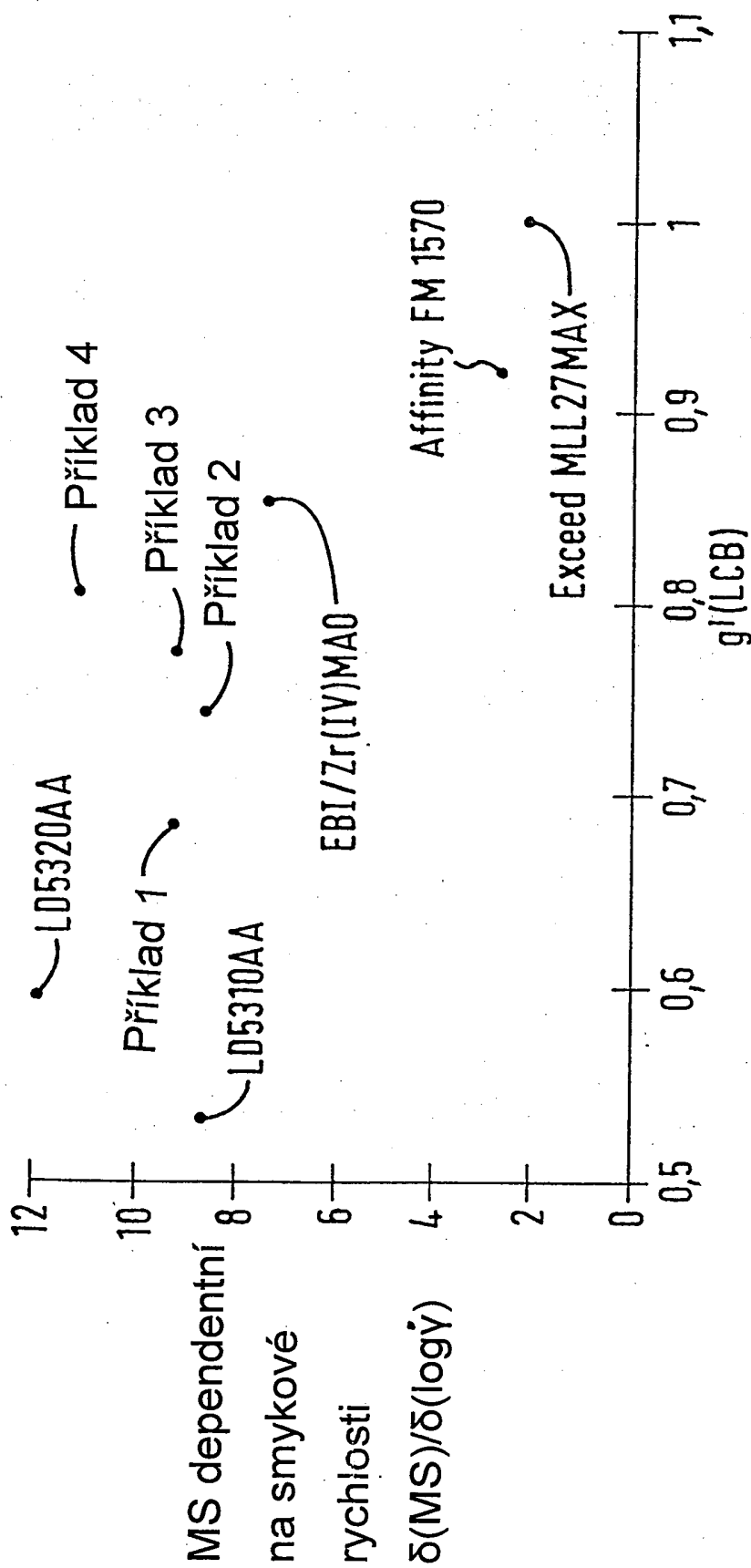
7/10

**Obr. 7** Tlakově dependentní pevnost taveniny  
vs.  $g^I(\text{LCB})$  při 190 °C



8/10

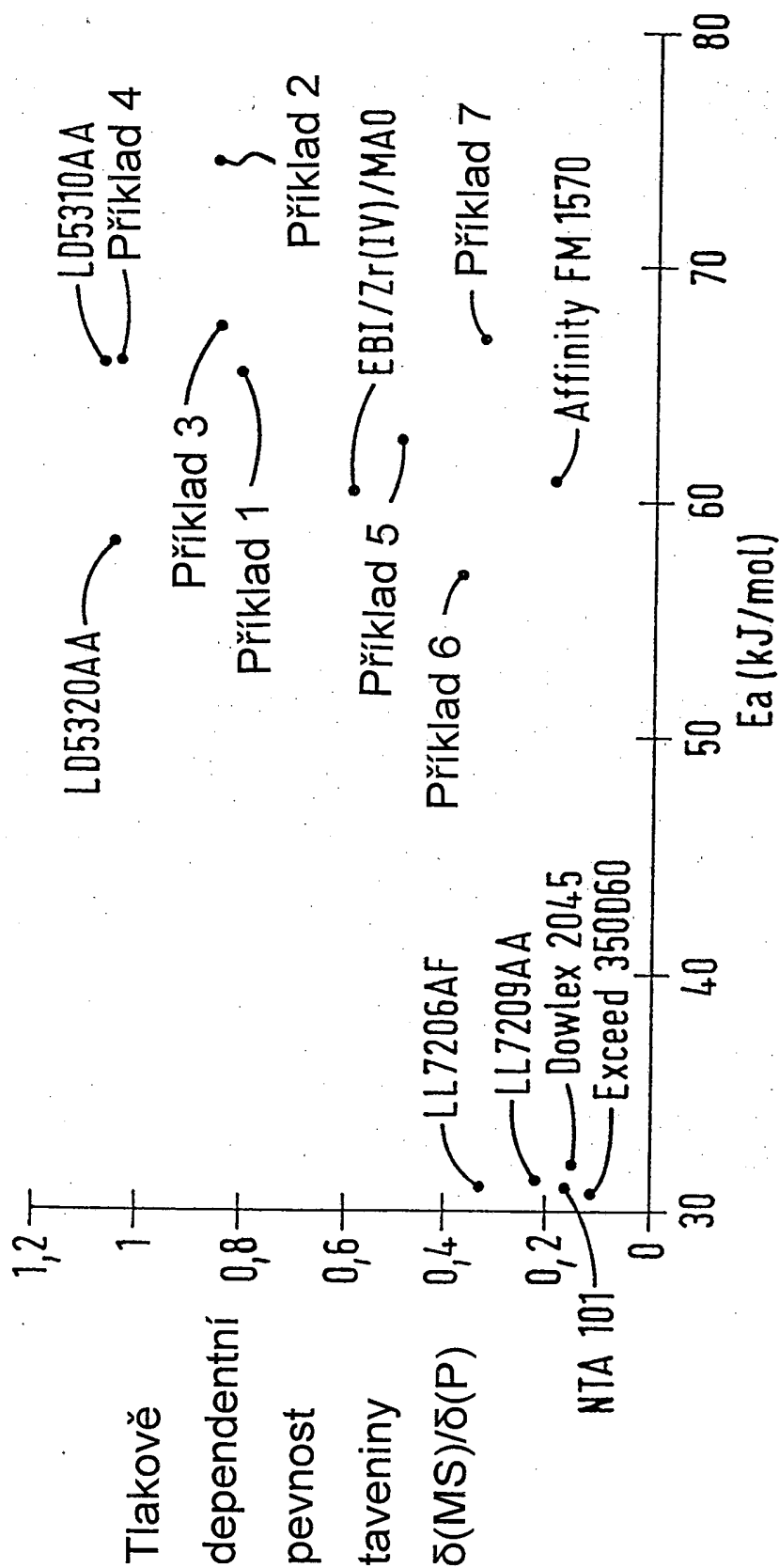
**Obr. 8** MS dependentní na smykové rychlosti  
vs.  $g'(\text{LCB})$  při 190 °C





9/10

**Obr. 9**  
 Tlakově dependentní pevnost taveniny  
 vs. aktivační energie proudění ( $E_a$ ) při 190 °C



10/10

Pevnost taveniny dependentní na smykové rychlosti  
vs. aktivační energie proudění ( $E_a$ ) při 190 °C

Obr. 10

