PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:
2000 - 1604

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 F 255/02
C 08 F 255/04
C 08 F 255/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/130976**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/IB99/01459**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/08078**

(71) Přihlašovatel:
MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B. V.,
Hoofddorp, NL;

(72) Původce:
Niyogi Suhas G., Hockessin, DE, US;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zlepšení tepelné oxidační stability akrylových polymerů

(57) Anotace:

Zlepšení tepelné oxidační stability akrylových roubovaných polymerů pomocí (a) roubované polymerizace monomerů vybraných ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, na základní řetězec propylenového polymerního materiálu za přítomnosti 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu, přičemž celkové množství polymerizovaného monomeru je 20 až 200 dílů na 100 dílů propylenového polymerního materiálu a vinyl-substituovaný cyklický alken je přítomen v množství od 1 % molárního do 30 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, a (b) odstraněním nezreagovaného roubujícího monomeru z výsledného roubovaného propylenového polymerního materiálu, rozkladem nezreagovaného iniciátoru, a deaktivaci zbylých volných radikálů v tomto materiálu, přičemž kroky (a) a (b) jsou prováděny v podstatě neoxidačním prostředí.

CZ 2000 - 1604 A3

02.06.00
2000-1604

Zlepšení tepelné oxidační stability akrylových polymerů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy tepelně stabilních polymerů z polymerizovatelných akrylových monomerů a roubovaných polymerů z propylenového polymerního materiálu a polymerizovatelného akrylového monomeru.

Dosavadní stav techniky

Alfa-substituované polymery, jako jsou polymerizované methakryláty, methakrylonitrily a alfa-methylstyreny, jsou tepelně nestabilní a je známo, že podléhají depolymerizaci na své odpovídající monomery při teplotách vyšších než ≈ 180 °C, v závislosti na molekulové hmotnosti daného polymeru. Při teplotách nad 300 °C podléhá poly(methylmethakrylát) (PMMA) depolymerizaci rychleji při vysokých konverzích (95 % nebo více). Typické extrudovací a lisovací teploty pro tyto polymery jsou 200 °C až 290 °C. K významné depolymerizaci na případné monomery by mohlo docházet v tomto teplotním rozmezí, kdy je ovlivňována bezpečnost operace i vlastnosti výsledného produktu. Polymethakryláty, a zejména PMMA, jsou alfa-substituované polymery s nejrozšířenějším použitím při komerčních aplikacích. Aby bylo možné rozšířit oblast aplikací těchto polymerů, je rozhodující zlepšit jejich tepelnou oxidační stabilitu.

Při výrobě roubovaných polymerů obsahujících základní řetězec z propylenového polymerního materiálu, na který je naroubován PMMA, jsou pro zlepšení tepelné stability typicky kopolymerována malá množství monomerů jako je methylakrylát, butylakrylát a styren s methylmethakrylátem, protože polymery utvořené z těchto monomerů jsou více stabilní vůči působení tepla a podléhají degradaci při relativně vyšších teplotách. Nicméně přídavek těchto monomerů ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledných roubovaných polymerů i molekulovou hmotnost těchto polymerů a účinnost roubovací polymerizační reakce.

Také je zapotřebí získat způsob, jak zvýšit tepelnou oxidační stabilitu roubovaných polymerů, přičemž jsou zahrnuty polymerizované akrylové monomery, v porovnání s tím, co je dosažitelné s monomery dosud používanými pro uvedený účel.

Podstata vynálezu

Roubovaný kopolymer podle tohoto vynálezu obsahuje základní řetězec z propylenového polymerního materiálu, na který se naroubují polymerizované řetězce (i) esteru nebo soli nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny nebo (ii) esteru nebo soli nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, mající 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny na koncích řetězce.

Jiné provedení tohoto vynálezu v sobě obsahuje polymer z monomerů vybraných ze skupiny sestávající z (i) esteru nebo soli nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) esteru nebo soli nesubstituované nebo substituované 1 - 3 C alkyl substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl substituované akrylové kyseliny, mající koncové skupiny obsahující 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny.

Při jiném provedení pak způsob tohoto vynálezu pro zlepšení tepelné oxidační stability akrylových roubovaných polymerů obsahuje:

(a) roubované polymerizační monomery vybrané ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a dále (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, na základní řetězec propylenového polymerního materiálu za přítomnosti 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu, přičemž celkové množství polymerizovaného monomeru je 20 až 200 dílů na 100 dílů propylenového polymerního materiálu a 4-vinyl-substituovaného cyklického 1-alkenu je přítomno v množství od 1 % molárního do 30 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, a

(b) odstranění nezreagovaného roubujícího monomeru z výsledného polymerního materiálu, rozklad nezreagovaného iniciátoru, a deaktivaci zbylých volných radikálů v uvedeném materiálu,

přičemž kroky (a) a (b) jsou prováděny v podstatě neoxidačním prostředí.

4-ethyliden-substituované cyklické 1-alkenové skupiny se připojují na konce řetězců polymerizovaného akrylového monomeru a významně zvyšují tepelnou oxidační stabilitu roubovaného i neroubovaného polymeru. Mechanické vlastnosti a molekulová hmotnost roubovaného polymeru za teploty místnosti a roubovací účinnost způsobu nejsou nepříznivě ovlivněny.

Stručný popis obrázků:

Na obrázku 1 je vynesena teplota (°C) proti % původní hmotnosti roubovaného polymeru a ukazuje ztrátu hmotnosti v průběhu termogravimetrické analýzy (TGA) na vzduchu a tedy tepelnou oxidační stabilitu roubovaných polymerů. Tyto roubované polymery obsahují základní řetězec propylenového homopolymeru, na který je naroubován poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové (VCH) skupiny na koncích řetězce (PMMA/VCH), polypropylen roubovaný s poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát)em (PMMA-ko-MeAc), a polypropylen roubovaný s poly(methylmethakrylát-co-styren)em (PMMA-ko-St). Číselně střední molekulová hmotnost (M_n) volného poly(methylmethakrylát)u (PMMA) je 75 000 až 90 000.

Na obrázku 2 je vynesena teplota (°C) proti % původní hmotnosti polymeru a ukazuje ztrátu hmotnosti v průběhu TGA na vzduchu a tedy tepelnou oxidační stabilitu roubovaných polymerů. Tyto polymery obsahují poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích řetězce a obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin, poly(methylmethakrylát) a poly(methylmethakrylát-co-methylakrylát) obsahující různá množství polymerizovaného methylakrylátu. M_n PMMA je 4600 až 5100.

Na obrázku 3 je vynesena teplota (°C) proti ztrátě hmotnosti polymerů o mnohem nižší molekulové hmotnosti a ukazuje % ztráty hmotnosti v průběhu TGA na vzduchu a tedy tepelnou oxidační stabilitu roubovaných polymerů. Tyto polymery obsahují poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích řetězce a obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin (4,5), poly(methylmethakrylát) (1), a poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát) obsahující různá množství polymerizovaného methylakrylátu (2,3). M_n PMMA je 981 až 1399.

Podrobný popis vynálezu:

První krok u způsobu podle tohoto vynálezu pro zlepšení tepelné oxidační stability akrylových roubovaných polymerů je roubování polymerizujících monomerů vybraných ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a od 1 do 10 % molárních, vztaženo na celkové přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 alkyl-substituované kyseliny akrylové, a to v podstatě neoxidujícím prostředí, na základní řetězec propylenového polymerního materiálu za přítomnosti 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu. Roubované kopolymery mají 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny na koncích řetězců polymerizovaných akrylových monomerů.

Propylenový polymerní materiál, který se použije jako základní řetězec roubovaného kopolymeru, může být:

(a) homopolymer propylenu mající izotaktický index vyšší než 80, s výhodou 85 až 99;

(b) kopolymer propylenu a olefinu vybraný ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 10 C alfa-olefiny, za předpokladu, že když olefin je ethylen, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 10 % hmotnostních, s výhodou 4 % hmotnostní, a když olefin je 4 - 10 C alfa-olefin, je jeho maximální obsah v polymerizované formě 20 % hmotnostních, s výhodou 16 % hmotnostních, přičemž kopolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(c) terpolymer propylenu a dvou olefinů vybraných ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 8 C alfa-olefiny, za předpokladu, že maximální obsah polymerizovaného 4 - 8 C alfa-olefinu je 20 % hmotnostních, s výhodou 16 % hmotnostních, a když ethylen je jeden z olefinů, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 5 % hmotnostních, s výhodou 4 % hmotnostní, přičemž terpolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(d) olefinický polymer obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, s výhodou od 15 % hmotnostních do 55 % hmotnostních propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, s výhodou 85 až 98, nebo kopolymer vybraný ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) propylenu a ethylenu, (b) propylenu, ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, s výhodou 90 % hmotnostních až 99 % hmotnostních, a izotaktický index vyšší než 85;

(ii) od 5 % hmotnostních do 25 % hmotnostních, s výhodou od 5 % hmotnostních do 20 % hmotnostních, kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, který je nerozpustný v xylenu při teplotě okolí, a

(iii) od 30 % hmotnostních do 70 % hmotnostních, s výhodou od 40 % hmotnostních do 65 % hmotnostních elastomerního kopolymeru, vybraného ze skupiny, sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu, a obsahuje méně než 70 % hmotnostních s výhodou od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, nejvýhodněji od 12 % hmotnostních do 55 % hmotnostních, polymerizovaného ethylenu, a je rozpustný v xylenu při teplotě okolí, a má limitní viskozitní číslo od 0,15 do 0,4 $m^3 . kg^{-1}$,

kde celkové množství (ii) a (iii), vztaženo na celkový olefinický polymerní prostředek, je od 50 % do 90 %, hmotnostní poměr (ii)/(iii) je menší než 0,4, s výhodou 0,1 až 0,3, a tento prostředek je připraven polymerizací v alespoň dvou stupních, a hodnota jeho modulu pružnosti v ohybu je menší než 150 MPa; nebo

(e) termoplastický olefin obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, s výhodou od 20 % hmotnostních do 50 % hmotnostních, propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, nebo kopolymeru vybraného ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, a izotaktický index má vyšší než 85;

(ii) od 20 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, s výhodou od 30 % hmotnostních do 50 % hmotnostních amorfního kopolymeru, vybraného ze skupiny, kterou tvoří kopolymer z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu a obsahuje méně než 70 % hmotnostních polymerizovaného ethylenu a je rozpustný v xylenu ze teploty okolí; a

(iii) od 3 % hmotnostních do 40 % hmotnostních, s výhodou od 10 % hmotnostních do 20 % hmotnostních, kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž je nerozpustný v xylenu za teploty okolí,

kde termoplastický olefin má hodnotu modulu pružnosti v ohybu větší než 150 MPa, ale menší než 1200 MPa, s výhodou od 200 MPa do 1100 MPa, nejvýhodněji pak od 200 MPa do 1000 MPa.

Teplota místnosti nebo teplota okolí je 25 °C.

Mezi 4 - 8 C alfa-olefiny užitečné pro přípravu uvedenou u (d) a (e) patří například buten-1; penten-1; hexen-1; 4-methylpenten-1; a okten-1.

Dien, pokud je přítomen, je typicky butadien; 1,4-hexadien; 1,5-hexadien; nebo ethylidennorbornen.

Propylenové polymerní materiály (d) a (e) mohou být připraveny polymerizací v alespoň dvou stupních, kde v prvním stupni propylen; propylen a ethylen; propylen a alfa-olefin, nebo propylen, ethylen a alfa-olefin jsou podrobeny polymerizaci za vzniku komponenty (i) z (d) nebo (e), a v následujících stupních pak směsi ethylenu a propylenu; ethylenu a alfa-propylenu, nebo ethylenu, propylenu a alfa-olefinu, a popřípadě dien, jsou podrobeny polymerizaci za vzniku komponent (ii) a (iii) z (d) nebo (e).

Polymerizace může být prováděna v kapalné fázi, plynné fázi nebo kapalné-plynné fázi za použití oddělených reaktorů, přičemž všechny z těchto uvedených reaktorů mohou být provozovány jako vsádkové nebo jako kontinuální. Například je možné provádět polymerizaci složky (i) za použití kapalného propylenu jako ředidla, a polymerizaci složek v (ii) a (iii) v plynné fázi, bez meziproduktových stupňů, vyjma parciálního odplyňování propylenu. Výhodná je plynná fáze.

Příprava propylenového polymerního materiálu (d) je podrobněji popsána v U. S. patentech č. 5,212,246 a 5,409,992, kteréžto patenty jsou zde začleněny jako odkaz. Příprava propylenového polymerního materiálu (e) je podrobněji popsána v U. S. patentech č. 5,302,454 a 5,409,992, kteréžto patenty jsou zde začleněny jako odkaz.

Propylenový homopolymer je výhodným propylenovým polymerním materiálem z hlediska základního řetězce polymeru.

Monomery, které jsou polymeračně roubovány na základní řetězec propylenového polymerního materiálu, jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 uhlík (C) alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny. Výhodnou substituovanou akrylovou kyselinou je kyselina methakrylová. Mezi vhodné estery patří například methyl, ethyl, butyl, benzyl, fenylethyl, fenoxyethyl, epoxypropyl, a hydroxypropyl estery. Výhodné

jsou estery 1 - 4 C alkanolů. Nejvýhodnější je methylmethakrylát. Mezi vhodné soli patří například sodné, vápenaté nebo hořečnaté soli.

Roubovací polymerizační reakce akrylového monomeru se provádí za přítomnosti 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu, s výhodou 4-vinyl-1-cyklohexenu. Tento 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken je přítomen v množství od 1 % molárního do 30 % molárních, s výhodou od 2 % molárních do 16 % molárních, vztaženo na přidané monomery. Studie nukleární magnetické rezonance ukázaly, že tento 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken nepolymerizuje nebo nekopolymerizuje radikálovým mechanismem a skupiny odvozené od 4-vinyl-substituovaných cyklických 1-alkenů přesmykem dvojných vazeb jsou přítomny pouze na koncích řetězců polymerizovaného akrylového monomeru. Například, když 4-vinyl-1-cyklohexen reaguje na koncích řetězců polymerizovaného akrylového monomeru, vznikají 4-ethylidencyklohex-1-en skupiny.

Je známo, že polymery s nízkou molekulovou hmotností jsou méně stabilní než ty, které mají vysokou molekulovou hmotnost. 4-vinyl-substituované cyklické 1-alkeny podle tohoto vynálezu jsou účinné pokud se týká tepelné oxidační stability jak u roubovaných, tak neroubovaných akrylových polymerů, ve kterých je M_n polymerizovaného akrylového monomeru nízká - 1000 a méně a polydisperzita (M_w/M_n) je 3.

Celkové množství polymerizovaných monomerů je od 20 dílů do 200 dílů, s výhodou od 20 dílů do 100 dílů, počítáno na 100 dílů propylenového polymerního materiálu.

Roubovaný polymer může být připraven podle kteréhokoliv z různých způsobů. Jeden z těchto způsobů zahrnuje vytvoření aktivních roubovacích míst v propylenovém polymerním materiálu působením peroxidu nebo jiné chemické sloučeniny, která je iniciátorem radikálové polymerizace nebo ozářením pomocí radiace o vysoké ionizační energii. Volné radikály produkované v polymeru jako výsledek chemického nebo radiačního zpracování tvoří aktivní roubovací místa v polymeru a iniciují polymerizaci monomerů na těchto místech. Výhodné jsou roubované polymery připravené roubovacími způsoby za iniciace pomocí peroxidu.

Během roubovací polymerizace monomery také polymerizují za vzniku jistého množství volného nebo neroubovaného polymeru nebo kopolymeru. Morfologie roubovaného polymeru je taková, že propylenový polymerní materiál je kontinuální nebo matricová fáze, a uvedené polymerizované monomery, jak roubované, tak neroubované, jsou dispergovanou fází. Reakce 4-vinyl-substituovaných cyklických 1-alkenů na koncích řetězců polymerizovaných akrylových monomerů zvyšuje tepelnou oxidační stabilitu jak roubovaných tak neroubovaných polymerizovaných monomerů.

Posledním krokem způsobu podle tohoto vynálezu je odstranění nezreagovaného roubovaného monomeru z výsledného roubovaného propylenového polymerního materiálu, rozklad nezreagovaného iniciátoru, a deaktivace zbylých volných radikálů v tomto materiálu. Tento krok je prováděn v prostředí, které je v podstatě neoxidující.

Pojem „prostředí, které je v podstatě neoxidující" znamená prostředí, ve kterém koncentrace aktivního kyslíku, tj. koncentrace kyslíku ve formě, jež by reagovala s volnými radikály v polymerním materiálu, je menší než 15 %, s výhodou menší než 5 %, a nejvýhodněji menší než 1 % objemové. Nejvýhodnější koncentrace aktivního kyslíku je 0,004 % objemová nebo nižší. V tomto rozmezí může být neoxidující atmosféra jakýkoliv plyn, nebo směs plynů, jež je oxidačně inertní vůči volným radikálům v propylenovém polymerním materiálu, například dusík, argon, hélium a oxid uhličitý.

Příprava roubovaných polymerů přiváděním propylenového polymeru do styku s iniciátorem radikálové polymerace, jako je organický peroxid a vinylový monomer, je popsána podrobněji v patentu U. S. č. 5,140,074, jež je zde začleněn jako odkaz. Příprava roubovaných polymerů ozařováním olefinického polymeru a následujícím zpracováním s vinylovým monomerem je podrobněji popsáno v patentu U. S. 5,411,994, jež je zde začleněn jako odkaz.

Prostředky obsahující roubované polymery podle tohoto vynálezu mohou být snadno modifikovány pokud se týká nárazu, a to přidáním jedné nebo několika pryskyřicových složek, vybraných ze skupiny, kterou tvoří (i) olefinická kopolymerní pryskyřice, (ii) monoalkenylaromatický uhlovodíkový konjugovaný dienový blokový kopolymer, a (iii) pryskyřice charakteru jádro-slupka. Jakékoliv z těchto pryskyřicových složek mohou mít kyselou nebo anhydridovou funkčnost nebo tyto funkční skupiny nemusí obsahovat. Výhodné pryskyřicové složky jsou ze skupiny (i) a (ii), buď samotné nebo v kombinacích.

Mezi vhodné olefinické kopolymerové pryskyřice patří například nasycené olefinické kopolymerové pryskyřice, jako jsou ethylen/propylen monomerní pryskyřice (EPM), ethylen/okten-1, a ethylen/buten-1 pryskyřice, a nenasycené olefinické terpolymerní pryskyřice, jako jsou ethylen/propylen/dien monomerní pryskyřice (EPDM). Výhodnými olefinickými kopolymerovými pryskyřicemi jsou ethylen/propylen, ethylen/buten-1, a ethylen/okten-1 kopolymerové pryskyřice.

Monoalkenylový aromatický uhlovodík-konjugovaný dien blokový kopolymer může být termoplastický elastomer o struktuře A-B (nebo diblokové), o lineární A-B-A (nebo triblokové) struktuře, radiálního $(A-B)_n$ typu, kde n = 3 až 20 %, nebo to může být kombinace těchto typů struktur, kde každý blok A je monoalkenylový

aromatický uhlovodíkový polymerní blok, a každý blok B je nenasycený pryskyřicový blok. Komerčně jsou dostupné rozmanité stupně kopolymerů tohoto typu. Stupně se liší strukturou, molekulovou hmotností u střední části a u konce bloků, a poměrem monoalkenylového aromatického uhlovodíku ku pryskyřici. Tento blokový kopolymer může být také hydrogenovaný. Typickými monoalkenylovými aromatickými uhlovodíkovými monomery jsou styren, se substituovaným kruhem 1-4 C lineární nebo rozvětvené alkylstyreny, a vinyltoluen. Výhodný je styren. Mezi vhodné konjugované dieny patří například butadien a isoprén.Výhodnými blokovými kopolymery jsou hydrogenované styren/ethylen-buten/styrenové triblokové kopolymery.

Hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost (M_w) blokových kopolymerů je obvykle v rozmezí od 45000 do 260000 g/mol, průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí od 50000 do 125000 g/mol jsou výhodné, neboť produkují prostředky mající nejlépe vyváženou pevnost vůči nárazu a tuhost. Ačkoliv mohou být použity i blokové kopolymery mající nenasycené i nasycené pryskyřicové bloky, jsou výhodné kopolymery mající nasycené bloky, také na základě vyváženosti vlastností, týkajících se odolnosti vůči nárazu/tuhosti, u prostředků, které je obsahují. Hmotnostní poměr monoalkenylaromatického uhlovodíku ku konjugované dienové pryskyřici v blokovém kopolymeru je v rozmezí od 5/95 do 50/50, s výhodou od 10/90 do 40/60.

Pryskyřicové komponenty typu jádro-slupka obsahují malé částice zesíťované pryskyřicové fáze obklopené kompatibilní slupkou, obvykle skelný polymer nebo kopolymer. Jádro je typicky dienová pryskyřice jako je butadien nebo izoprén, nebo akrylát. Slupka je typicky polymer ze dvou nebo více monomerů, vybraných ze skupiny, kterou tvoří styren, methylmethakrylát a akrylonitril. Zvláště výhodné pryskyřice typu jádro-slupka jsou ty, které mají akrylátové jádro.

Vhodnými impaktovými modifikátory jsou například Engage 8100, 8150 a 8200 ethylen/okten-1 kopolymery, komerčně dostupné od firmy DuPont Dow Elastomers; EPM 306P nahodilý ethylen/propylen kopolymer, komerčně dostupný od firmy Miles Inc., Polysar Rubber Division; Kraton G 1652 styren/ethylen-buten/styren triblokový kopolymer, komerčně dostupný od firmy Shell Chemical Company; Exact ethylen/buten-1 kopolymery, komerčně dostupné od firmy Exxon Chemical Company, a KS080 a KS350 heterofázové polyolefiny, komerčně dostupné od firmy Montell USA Inc.

Impaktový modifikátor, pokud je přítomen, se používá v množství od 2 % hmotnostních do 30 % hmotnostních, s výhodou od 5 % hmotnostních do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost daného prostředku.

Uvedený prostředek může také obsahovat široký rozsah distribuce molekulové hmotnosti (M_w/M_n) propylenového polymerního materiálu (BMWD PP). Tento

BMWD PP má M_w/M_n od 5 do 60, s výhodou od 5 do 40; rychlost toku taveniny od 0,5 g/10 min do 50 g/10 min, s výhodou od 1 g/10 min do 30 g/10 min a xylen nerozpouštějící se při teplotě 25 °C při větší než nebo rovnajícím se 94 %, s výhodou větší než nebo rovnajícím se 96 %, a nejvýhodněji větší než nebo rovnajícím se 98 %. Tento propylenový polymerní materiál mající široký rozsah distribuce molekulové hmotnosti může být homopolymer propylenu nebo ethylen/propylen pryskyřicový impakt-modifikovaný homopolymer propylenu, kde propylenový homopolymer má široký rozsah distribuce molekulové hmotnosti.

BMWD PP může být připraven pomocí sekvenční polymerizace v alespoň dvou stupních, za přítomnosti Ziegler-Nattova katalyzátoru na halogenidu hořečnatém v aktivní formě. Polymerizace probíhá v oddělených a konsekutivních stupních, a v každém stupni polymerizace je přítomen polymer a katalyzátor přicházející z předcházejícího stupně.

Polymerizace se může provádět vsádkově nebo kontinuálně podle známých způsobů, a to v kapalné fázi za přítomnosti inertního ředidla nebo bez inertního ředidla, nebo v kapalné fázi, nebo ve fázi kapalina-plyn, s výhodou pak v plynné fázi. Příprava BMWD PP je podrobněji popsána v U. S. patentu č. 5,286,791, který je zde začleněn jako odkaz.

BMWD PP, pokud je přítomen, se použije v množství od 5 % hmotnostních do 90 % hmotnostních, s výhodou od 10 % hmotnostních do 70 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prostředku.

Mohou být také přítomna jiná aditiva, jako jsou plnivové a zpevňovací prostředky, například saze a skelná vlákna, i anorganické prášky jako je uhličitan vápenatý, talek a slída; pigmenty; činidla zlepšující kluzkost; vosky; antiblokovací činidla a antioxidanty.

Polymery z monomerů vybraných ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo substituované 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a od 1 % molárního do 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, mající koncové skupiny, které obsahují 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny, lze připravit polymerizací monomeru v uhlovodíkovém rozpouštědle za přítomnosti 1 % molárního až 30 % molárních, s výhodou od 2 % molárních do 16 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu. Používá se iniciátor radikálové polymerizace jako je organický peroxid. Polymerizace se může také provádět ve vodné emulzi za přítomnosti vhodného emulgátoru a ve vodě rozpustného radikálového iniciátoru.

02.06.00

Pro vyhodnocení roztavených látek byly použity tyto testovací způsoby:

Modul pružnosti v ohybu	ASTM D-790-86
Pevnost v tahu	ASTM D-638-89
Prodloužení	ASTM D-638-89
Rychlost průtoku taveniny, 230 °C, 3,8 kg	ASTM 1238

Porózita propylenového homopolymeru použitého jako základní řetězec polymeru při přípravě roubovaných kopolymerů se měří podle Winslowa N. M. a Shapira J. J., „An Instrument for Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration", ASTM Bull., TP 49, 39-44 (Feb. 1959), a Rootare H. M., „Review of Mercury Porosimetry", 225-252 (V Hirshhom J. S. a Roll K. H., editoři, Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970).

Izotaktický index je definován jako frakce nerozpustná v xylenu. Hmotnostní procento olefinického polymeru rozpustného v xylenu při teplotě místnosti je určováno rozpouštěním 2,5 g daného polymeru v 250 ml xylenu v nádobě, vybavené míchadlem, která je zahřívána na teplotu 135 °C za třepání po dobu 20 minut. Tento roztok se poté chladí na teplotu 25 °C, přičemž se pokračuje v třepání a potom se ponechá stát bez třepání po dobu 30 minut, přičemž dochází k usazování pevných podílů. Tyto pevné podíly jsou filtrovány přes filtrační papír, zbývající roztok se odpařuje za působení proudu dusíku a pevný zbytek se suší za velmi nízkého tlaku (vakuum) při teplotě 80 °C, dokud se nedosáhne jeho konstatní hmotnosti. Procento hmotnosti polymeru, nerozpustného v xylenu při teplotě místnosti je izotaktický index daného polymeru. Hodnota, získaná tímto způsobem, koresponduje v podstatě s izotaktickým indexem stanoveným extrakcí za pomoci vroucího n-heptanu, což je způsob, podle něhož se definuje izotaktický index polymeru.

Vnitřní viskozita se měří v tetrahydronaftalenu při teplotě 135 °C.

Stanovení molekulové hmotnosti se provádí pomocí gelové permeační chromatografie.

V tomto popisu jsou všechny uvedené díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Dále budou uvedeny příklady, jejichž účelem je blíže ilustrovat tento vynález, aniž by však znamenaly jakékoli omezení obsahu nebo rozsahu tohoto vynálezu.

02.05.00

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad demonstruje tepelnou oxidační stabilitu roubovaného polymeru, obsahujícího propylenový homopolymerní základní řetězec polymeru, na který je naroubován polymerizovaný poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích polymerizovaných methylmethakrylátových řetězců (PP-g-PMMA/VCH), v porovnání s polypropylenem, na který byl naroubován polymerizovaný methylmethakrylát/styrenový kopolymer (PP-g-PMMA-ko-St) nebo methylmethakrylát/methylakrylátový kopolymer (PP-g-PMMA-ko-MeAc).

V tomto a v následujících příkladech má propylenový homopolymer použitý jako základní řetězec polymeru následující vlastnosti: je ve formě kuliček, rychlost toku taveniny (melt flow rate - MFR) je 9 g/10 min, porozita je 0,45 cm^3/g a hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost (M_w) je 170 000.

PP-g-PMMA/VCH roubovaný polymer se připraví následujícím způsobem. MMA je roubovaně polymerizován na polypropylenový základní řetězec polymeru při teplotě 92 °C za použití dříve popsaného peroxidem iniciovaného roubovacího polymerizačního způsobu, za přítomnosti 10 % molárních 4-vinyl-1-cyklohexenu. Přidá se čtyřicet pět dílů hmotnostních monomeru na 100 dílů polypropylenu. Jako peroxidový iniciátor se použije terc.butylperoxypivalát (75 % hmotnostních roztoku v lehkých benzínech).Monomery se přivádějí rychlostí 1,1 pph/min po dobu 42 minut. Použije se molární poměr monomeru ku iniciátoru 91. Po adici monomerů se směs míchá při stejné teplotě po další 2,5 hodiny za proplachování dusíkem. Konverze monomeru na polymer je 79 %.

PP-g-PMMA-ko-MeAc roubovaný kopolymer se připraví následujícím způsobem. Monomery se roubují na polypropylenový základní řetězec polymeru za teploty roubování 92 °C až 95 °C. Přidá se 48,8 hmotnostních dílů monomerů na 100 dílů polypropylenu. Jako iniciátor se použije terc.butylperoxypivalát, přičemž molární poměr monomeru ku iniciátoru je 100. Monomery se přivádějí rychlostí 1,4 pph/min

02.05.00

po dobu 35 minut. Po adici monomerů se směs míchá za stejné teploty po dobu další 2,5 hodiny za proplachování dusíkem. Konverze monomerů na polymer je 93 %.

PP-g-PMMA-ko-St roubovaný kopolymer se připraví následujícím způsobem. 50 hmotnostních dílů monomerů se přidá ke 100 dílům polypropylenu za reakční teploty 92 °C. Jako iniciátor se použije terc.butylperoxypivalát, přičemž molární poměr monomeru ku iniciátoru je 100. Monomery se přivádějí rychlostí 1,24 pph/min po dobu 30 minut. Po adici monomerů se směs míchá za stejné teploty po dobu další 2,5 hodiny za proplachování dusíkem. Konverze monomerů na polymer je 94 %.

Roubované kopolymery jsou stabilizovány pomocí 0,14 % Irganox B215, směsi 1 dílu Irganox 1010 tetrakis/methylen(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinnamát)/methanového stabilizátoru a 2 dílů Irgafos 168 tris(2,4-di-terc.butylfenyl)fosforitanového stabilizátoru, komerčně dostupného od firmy Ciba Specialty Chemicals Company, a 0,06 % stearanu vápenatého.

Tepelná oxidační stabilita granulovaných vzorků se vyhodnocuje za pomoci termogravimetrické analýzy (thermogravimetric analysis - TGA) za použití Perkin-Elmerova TGA-7 analyzátoru. 15 mg vzorku se zkoumá při 10 °C/min na vzduchu od 25 °C do 900 °C a monitoruje se ztráta hmotnosti. Oblast zájmu leží mezi 200 °C a 350 °C, kdy má poly(methylmethakrylát) sklon k depolymerizaci. Výsledky jsou ukázány na obrázku 1. Hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost (M_w) a číselně střední molekulová hmotnost (M_n) volného PMMA v polymerech se uvádí v tabulce 1.

Uvedená data ukazují, že roubovaný polymer mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích polymerizovaných methylmethakrylátových řetězců jsou stabilnější při dané teplotě než PP-g-PMMA-ko-MeAc nebo PP-g-PMMA-ko-St roubované kopolymery.

Příklad 2

Tento příklad demonstruje fyzikální vlastnosti roubovaného kopolymeru obsahujícího propylenový homopolymerní základní řetězec polymeru, na který byl naroubován polymerizovaný poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích řetězců PMMA, v porovnání s propylenem roubovaným s poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát)em nebo poly(methylmethakrylát-ko-styren)em.

02.06.00

Roubované kopolymery se připraví tak, jak je popsáno v příkladu 1 a použijí se stejné stabilizátory ve stejných množstvích, jako v příkladu 1.

Vzorky se suší při teplotě 80 °C po dobu alespoň 4 hodiny před roztavením, aby se odstranila povrchová vlhkost. Pro všechna fyzikální měření se použijí testovací tyčinky o rozměrech 25,4 mm x 3,175 mm. Vzorky se extrudují v Haakeově hnětači a testovací tyčinky se připravují na 141,75 g (8 oz) Battenfeldově injekčním tvarovacím stroji při barelové teplotě 240,315 °C (465 °F) teplotě tavení 68,265 °C (465 °F). Výsledky vyhodnocení vlastností pro každý vzorek i hodnoty M_n a M_w volného poly(methylmethakrylát)u (PMMA) jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Roubovaný kopolymer	PP-g-PMMA-ko-St	PP-g-PMMA-ko-MeAc	PP-gPMMA/VCH
M_w PMMA	525 000	453 000	522 00
M_n PMMA	89 000	75 000	90 000
MFR (g/10 min)	4,2	3,2	4,9
Modul pružnosti v ohybu			
1 % Sec. v MPa (kpsi)	1583 (247)	1765 (256)	1569 (242)
Pevnost v tahu			
v MPa (kpsi)	36,54 (5,3)	37,23 (5,4)	36,54 (5,3)
Prodloužení (1 %)	4.9	4,8	5,6

Uvedené údaje ukazují, že roubovaný kopolymer obsahující 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na konci PMMA řetězců prokazují vlastnosti podobné vlastnostem PP-g-(PMMA-ko-MeAc) nebo PP-g-(PMMA-ko-St) roubovaných kopolymerů.

02.06.00

Příklad 3

Tento příklad demonstruje tepelnou oxidační stabilitu polymeru, obsahujícího poly(methylmethakrylát) mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích PMMA řetězců a obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin, v porovnání s poly(methylmethakrylát)em a poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát)em obsahujícím různá množství polymerizovaného methylakrylátu.

PMMA se připraví následujícím způsobem. Monomer se polymerizuje v toluenu za teploty 85 °C po dobu 3 hodin. Jako peroxidový iniciátor se použije terc.butylperoxypivalát, přičemž molární poměr monomeru ku iniciátoru je 40. Konverze monomeru na polymer je 70 %.

PMMA-ko-MeAc kopolymery se připraví výše popsaným způsobem, vyjma toho, že se k MMA přidá 4,8, resp. 9,1 % molárních MeAc.

PP-g-PMMA/VCH polymery se připraví výše popsaným způsobem, vyjma toho, že se k MMA přidá 2,2, 4,4, resp. 8,4 % molárních VCH.

Tyto polymery nejsou stabilizovány.

Tepelná oxidační stabilita polymerů se stanovuje tak, jak je uvedeno v příkladu 1. Výsledky jsou ukázány na obrázku 2. Je uvedena hodnota M_w u PMMA pro každý vzorek.

Uvedené údaje ukazují, že polymery mající mající 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích PMMA řetězců a obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin jsou více stabilní za dané teploty než PMMA nebo poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát) obsahující různá množství polymerizovaného methylakrylátu. Zjištění, že oxidační tepelná stabilita PMMA se zvyšuje, když jsou 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích PMMA řetězců, indikuje, že řetězce roubovaného polymerizovaného PMMA s 4-ethylidencyklohex-1-enovými skupinami na koncích řetězců budou také více stabilní.

02.06.00

Příklad 4

Tento příklad demonstruje tepelnou oxidační stabilitu nízkomolekulárního poly(methylmethakrylát)u, majícího 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích PMMA řetězců a obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin, v porovnání s poly(methylmethakrylát)em a poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát)em obsahujícím různá množství polymerizovaného methylakrylátu.

PMMA se připraví následujícím způsobem. Monomer se polymerizuje za teploty 90 °C v toluenu po dobu 2 hodin. Jako peroxidový iniciátor se použije terc.butylperoxypivalát, přičemž molární poměr monomeru ku iniciátoru je 13,5. % konverze monomeru na polymer je uvedeno v tabulce 2.

Poly(MMA-ko-MeAc) kopolymery se připraví výše popsaným způsobem, vyjma toho, že se k MMA přidá 4,8, resp. 9,1 % molárních MeAc.

PP/VCH polymery se připraví výše popsaným způsobem, vyjma toho, že se k MMA přidá 7,7, resp. 15,3 % molárních VCH.

Tyto polymery nejsou stabilizovány pro tepelnou studii.

Tepelná oxidační stabilita vzorků se stanovuje tak, jak je uvedeno v příkladu 1. Výsledky jsou ukázány na obrázku 3. Vzorek 1 je PMMA, vzorek 2 je poly(MMA-ko-MeAc) (8,4 % molárních MeAc), vzorek 3 je poly(MMA-ko-MeAc) (16,5 % molárních MeAc), vzorek 4 je PMMA/VCH) (7,7 % molárních VCH) a vzorek 5 je PMMA/VCH (15,3 % molárních VCH).

V tabulce 2 je uvedena hodnota M_w a M_n u PMMA a % ztráty hmotnosti při teplotě 200 °C a 250 °C pro každý vzorek.

02.06.00

Tabulka 2

Vzorek	1	2	3	4	5
MeAc (% molární)	0	8,4	16,5	0	0
VCH (% molární)	0	0	0	7,7	15,3
Konverze (%)	60	65	60	70	65
M_w PMMA	4000	4156	4867	3078	3405
M_n PMMA	1399	1392	1278	1224	981
Tepelná stabilita					
Ztráta hmotnosti (%) (200 °C)	5,7	3,5	3,2	1,6	1,3
Ztráta hmotnosti (%) (200 °C)	14,1	9,7	8,9	6,8	5,8

Uvedené údaje ukazují, že kopolymery obsahující různá množství 4-ethylidencyklohex-1-enových skupin na koncích PMMA řetězců jsou více stabilní při daní teplotě než PMMA nebo poly(methylmethakrylát-ko-methylakrylát) obsahující různá množství polymerizovaného methylakrylátu. Zjištění, že oxidační tepelná stabilita PMMA se zvyšuje, když jsou 4-ethylidencyklohex-1-enové skupiny na koncích PMMA řetězců, indikuje, že řetězce roubovaného polymerizovaného PMMA s 4-ethylidencyklohex-1-enovými skupinami na koncích řetězců budou také více stabilní.

Ostatní vlastnosti, výhody a provedení zde uvedeného vynálezu budou po přečtení předcházejících popisů zkušeným odborníkům v dané oblasti techniky zřejmé. V tomto ohledu, zatímco zde byla popsána specifická provedení tohoto vynálezu, je možné uskutečnit obměny a modifikace těchto provedení, aniž by docházelo k ovlivnění obsahu a rozsahu tohoto vynálezu tak, jak je zde popsán a nárokován.

02.05.00

Průmyslová využitelnost

Akrylové polymery se zlepšenou oxidační stabilitou podle tohoto vynálezu rozšiřují oblast aplikací alfa-substituovaných polymerů, jako jsou polymerizované methakryláty, methakrylonitrily a alfa-methylstyreny a lze je nejen aplikovat všude tam, kde se používají uvedené polymery, ale oblast jejich použití rozšiřuji; jsou tedy významné pro nejrůznější průmyslová odvětví.

02.08.00

2000 - 1604

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Roubovaný kopolymer v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje základní řetězec z propylenového polymerního materiálu, na který se naroubují polymerizované řetězce monomerů, vybraných ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, mající 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny na koncích uhlíkového řetězce.

2. Roubovaný kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený propylenový polymerní materiál je vybrán ze skupiny, kterou tvoří:

(a) homopolymer propylenu mající izotaktický index vyšší než 80;

(b) kopolymer propylenu a olefinu vybraný ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 10 C alfa-olefiny, za předpokladu, že když olefin je ethylen, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 10 % hmotnostních, a když olefin je 4 - 10 C alfa-olefin, je jeho maximální obsah polymerizované formě 20 % hmotnostních, přičemž kopolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(c) terpolymer propylenu a dvou olefinů vybraných ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 8 C alfa-olefiny, za předpokladu, že maximální obsah polymerizovaného 4 - 8 C alfa-olefinu je 20 % hmotnostních, a když ethylen je jeden z olefinů, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 5 % hmotnostních, přičemž terpolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(d) olefinický polymerní prostředek obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, nebo kopolymer vybraný ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) propylenu a ethylenu, (b) propylenu, ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer

má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, a izotaktický index vyšší než 85;

(ii) od 5 % hmotnostních do 25 % hmotnostních, kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, který je nerozpustný v xylenu při teplotě okolí, a

(iii) od 30 % hmotnostních do 70 % hmotnostních, elastomerního kopolymeru, vybraného ze skupiny, sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu, a obsahuje méně než 70 % hmotnostních polymerizovaného ethylenu, a je rozpustný v xylenu při teplotě okolí, a má limitní viskozitní číslo od 0,15 do 0,4 $m^3 . kg^{-1}$,

kde celkové množství (ii) a (iii), vztaženo na celkový olefinický polymerní prostředek, je od 50 % do 90 %, hmotnostní poměr (ii)/(iii) je menší než 0,4, a tento prostředek je připraven polymerizací v alespoň dvou stupních, a hodnota jeho modulu pružnosti v ohybu je menší než 150 MPa; nebo

(e) termoplastický olefin obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, nebo kopolymeru vybraného ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, a izotaktický index má vyšší než 85;

(ii) od 20 % hmotnostních do 60 % hmotnostních amorfního kopolymeru, vybraného ze skupiny, kterou tvoří kopolymer z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu a obsahuje méně než 70 % hmotnostních polymerizovaného ethylenu a je rozpustný v xylenu ze teploty okolí; a

(iii) od 3 % hmotnostních do 40 % hmotnostních kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž je nerozpustný v xylenu za teploty okolí,

kde termoplastický olefin má hodnotu modulu pružnosti v ohybu větší než 150 MPa, ale menší než 1200 MPa.

3. Roubovaný kopolymer podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený propylenový polymerní materiál je propylenový homopolymer.

4. Roubovaný kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený ester 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny je roubovaně polymerizován.

5. Roubovaný kopolymer podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený ester je methylmethakrylát.

6. Roubovaný kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken je 4-vinyl-1-cyklohexen.

7. Roubovaný kopolymer podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken je 4-vinyl-1-cyklohexen.

8. Polymer v y z n a č u j í c í s e t í m, že je utvořen z monomerů vybraných ze skupiny, kterou tvoří (a) ester nebo sůl nesubstituované nebo substituované 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a (b) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a od 1 % molárního do 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, mající koncové skupiny, které obsahují 4-ethyliden-substituované 5 - 12 C cyklické 1-alkenové skupiny.

9. Polymer podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený ester 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny je polymerizován.

10. Polymer podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený ester je methylmethakrylát.

11. Polymer podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený 4-ethyliden-substituovaný cyklický 1-alken je 4-ethylidencyklohex-1-en.

12. Polymer podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený 4-ethyliden-substituovaný cyklický 1-alken je 4-ethylidencyklohex-1-en.

13. Způsob zlepšení tepelné oxidační stability akrylových roubovaných polymerů v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

(a) roubované polymerizační monomery vybrané ze skupiny, kterou tvoří (i) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a dále (ii) ester nebo sůl nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny a 1 až 10 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, nesubstituované nebo 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny, na základní řetězec propylenového polymerního materiálu za přítomnosti 4-vinyl-substituovaného 5 - 12 C cyklického 1-alkenu, přičemž celkové množství polymerizovaného monomeru je 20 až 200 dílů na 100 dílů propylenového polymerního materiálu a 4-vinyl-substituovaného cyklického 1-alkenu je přítomno v množství od 1 % molárního do 30 % molárních, vztaženo na celkově přidané monomery, a

(b) odstranění nezreagovaného roubujícího monomeru z výsledného polymerního materiálu, rozklad nezreagovaného iniciátoru, a deaktivaci zbylých volných radikálů v uvedeném materiálu,

přičemž kroky (a) a (b) jsou prováděny v podstatě neoxidačním prostředí.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený propylenový polymerní materiál je vybrán ze skupiny, kterou tvoří:

(a) homopolymer propylenu mající izotaktický index vyšší než 80;

(b) kopolymer propylenu a olefinu vybraný ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 10 C alfa-olefiny, za předpokladu, že když olefin je ethylen, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 10 % hmotnostních, a když olefin je 4 - 10 C alfa-olefin, je jeho maximální obsah polymerizované formě 20 % hmotnostních, přičemž kopolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(c) terpolymer propylenu a dvou olefinů vybraných ze skupiny, kterou tvoří ethylen a 4 - 8 C alfa-olefiny, za předpokladu, že maximální obsah polymerizovaného 4 - 8 C alfa-olefinu je 20 % hmotnostních, a když ethylen je jeden z olefinů, je maximální obsah polymerizovaného ethylenu 5 % hmotnostních, přičemž terpolymer má izotaktický index vyšší než 85;

(d) olefinický polymerní prostředek obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních, propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, nebo kopolymer vybraný ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) propylenu a ethylenu, (b) propylenu, ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, a izotaktický index vyšší než 85;

(ii) od 5 % hmotnostních do 25 % hmotnostních, kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, který je nerozpustný v xylenu při teplotě okolí, a

(iii) od 30 % hmotnostních do 70 % hmotnostních, elastomerního kopolymeru, vybraného ze skupiny, sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu, a obsahuje méně než 70 % hmotnostních polymerizovaného ethylenu, a je rozpustný v xylenu při teplotě okolí, a má limitní viskozitní číslo od 0,15 do 0,4 $m^3 . kg^{-1}$,

kde celkové množství (ii) a (iii), vztaženo na celkový olefinický polymerní prostředek, je od 50 % do 90 %, hmotnostní poměr (ii)/(iii) je menší než 0,4, a tento prostředek je připraven polymerizací v alespoň dvou stupních, a hodnota jeho modulu pružnosti v ohybu je menší než 150 MPa; nebo

(e) termoplastický olefin obsahující:

(i) od 10 % hmotnostních do 60 % hmotnostních propylenového homopolymeru majícího izotaktický index vyšší než 80, nebo kopolymeru vybraného ze skupiny sestávající z kopolymeru z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer má obsah polymerizovaného propylenu vyšší než 85 % hmotnostních, a izotaktický index má vyšší než 85;

(ii) od 20 % hmotnostních do 60 % hmotnostních amorfního kopolymeru, vybraného ze skupiny, kterou tvoří kopolymer z (a) ethylenu a propylenu, (b) ethylenu, propylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, a (c) ethylenu a 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž tento kopolymer případně obsahuje od 0,5 % hmotnostních do 10 % hmotnostních polymerizovaného dienu a obsahuje méně než 70 % hmotnostních polymerizovaného ethylenu a je rozpustný v xylenu ze teploty okolí; a

(iii) od 3 % hmotnostních do 40 % hmotnostních kopolymeru z ethylenu a propylenu nebo 4 - 8 C alfa-olefinu, přičemž je nerozpustný v xylenu za teploty okolí,

kde termoplastický olefin má hodnotu modulu pružnosti v ohybu větší než 150 MPa, ale menší než 1200 MPa.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený propylenový polymerní materiál je propylenový homopolymer.

16. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ester 1 - 3 C alkyl-substituované akrylové kyseliny je roubovaně polymerizován.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ester je methylmethakrylát.

18. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken je 4-vinyl-1-cyklohexen.

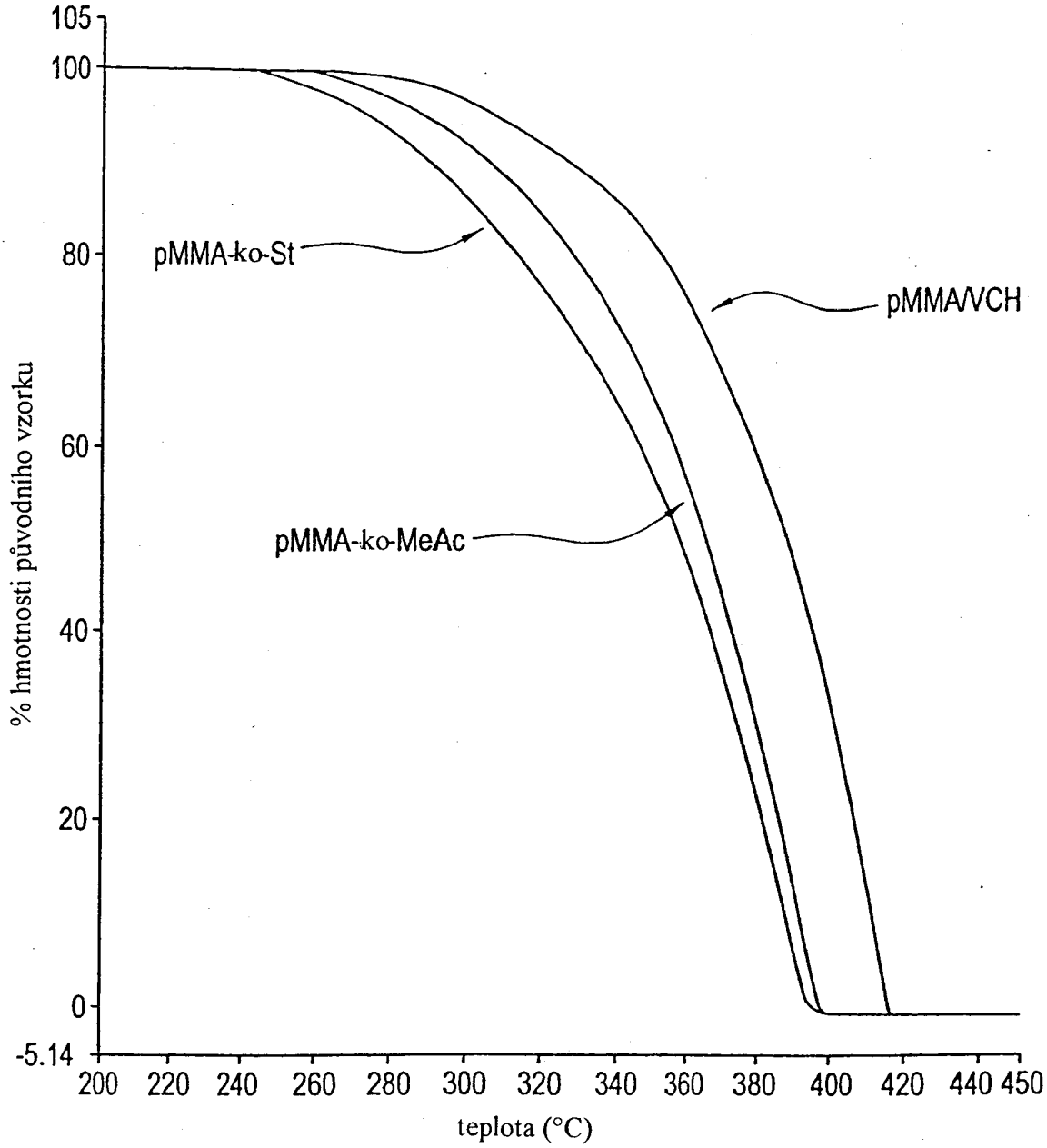
02.06.00

19. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že 4-vinyl-substituovaný cyklický 1-alken je 4-vinyl-1-cyklohexen.

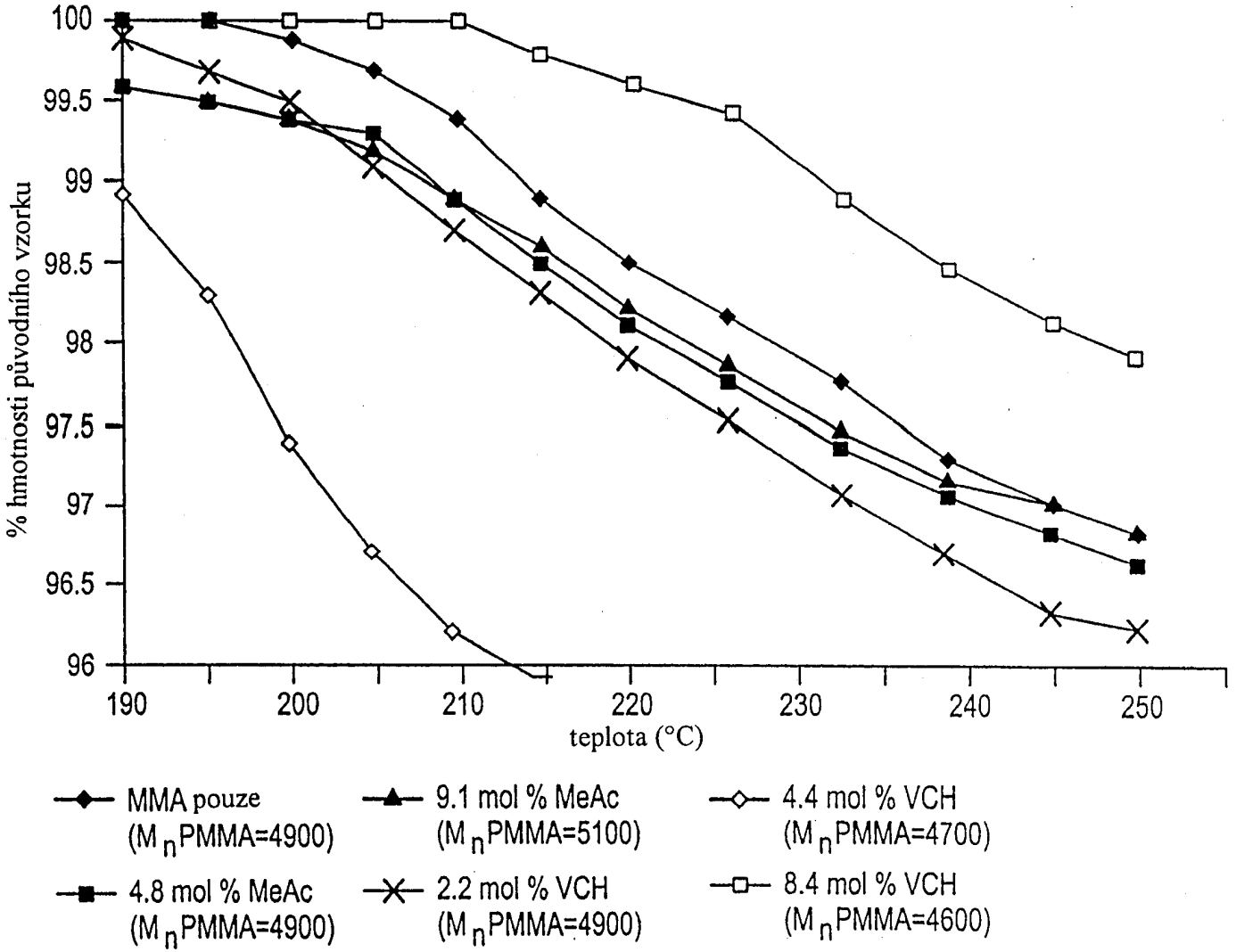
2000 – 1604

02.06.00

Obr. 1



Obr. 2



2000-1604

02.06.00

2000-1604

Obr. 3

