

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

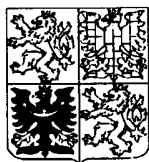
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1292-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 04. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.04.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/841018**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 23/10
C 08 L 23/04

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Berta Dominic A., Newark, DE, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Termoplastický olefinický prostředek

(57) Anotace:

Polymerní prostředek pro výrobu tvarovaných dílů zahrnující 1/ termoplastický olefin, 2/ propylenový polymerní materiál a 3/ oxidovaný polyetylenový vosk s číslem kyselosti δ 15 mg KOH/g, vysokomolekulární etylenový polymer nebo jejich směsi, kde 2/ + 3/ se rovná alespoň 22,5 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu, má dobře vyrovnaný poměr adheze/trvanlivost barvy. Vstřikované díly vyrobené z tohoto prostředku mají jedinečnou morfologii charakterizovanou fází kontinuální matrice a diskrétními částicemi disperzní fáze se specifickým stranovým poměrem v blízkosti povrchu dílu a specifickým rozměrem částic v jádře dílu.

CZ 1292-98 A3

Termoplastický olefinický prostředek

Dosavadní stav techniky

Termoplastické olefiny (TPO) jsou nesíťované směsi olefinických polymerů, obvykle krystalického polyetyleny nebo polypropyleny, a olefinických kopolymerních kaučuků nebo elastomerů, např. kopolymerů olefinů, jako je etylen a propylen nebo buten. Mohou být vyrobeny fyzikálním mísením ve vnitřním míchači nebo polymerací v reaktoru. Tyto materiály mají rázové vlastnosti, které umožňují, aby byly používány v takových aplikacích, jako jsou nárazníky pro automobily a další automobilové nebo průmyslové výrobky. V mnoha případech je žádoucí díly vyrobené z těchto TPO natřít. Tyto materiály se nedají opatřit barvou nebo nátěrem, neboť barvy nebo nátěry se skládají z polárních materiálů, jako jsou uretany, akryláty, epoxidy nebo melaminy, které mají velmi špatnou adhezi k nepolárním materiálům, jako jsou polyolefiny. Používají se různé metody ke zvýšení přilnavosti laků na TPO, např. zpracování plamenem, povrchová oxidace a zpracování plazmou a v mnoha případech se používá promotor adheze jako spojovací vrstva mezi TPO substrátem a barevným nátěrem. Tyto promotory adheze obvykle obsahují chlorované polyolefiny a alkydové pryskyřice.

Pro získání dobré adheze nátěru jsou důležité obsah kaučuku a morfologie termoplastického olefinu. Ve většině případů jsou díly tvarovány vstřikováním a tak vystaveny různým střížným silám, které deformují částice elastomeru. Setkáváme se se dvěma problémy: (1) adheze barvy je obvykle špatná v blízkosti oblastí s vysokými střížnými silami, např. blízko vstupní oblasti dílu a (2) přípravky, které kryjí dobře, mají špatnou trvanlivost, tj. barva odpadá v důsledku třecích nebo střížných sil napříč natřeného dílu během jeho používání nebo vrubováním způsobeným kameny nebo jinými úlomky. Existuje tudíž potřeba termoplastického olefinického materiálu, který by neměl tyto nedostatky.

Podstata vynálezu

Prostředek podle tohoto vynálezu obsahuje:

1) termoplastický olefin obsahující

- a) 20 až 70 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymeru propyleny s etylenem příp. C4-C8 α -olefinem s obsahem propyleny vyšším než 85 % hmotn. a indexem isotakticity vyšším než 85;
- b) 20 až 75 % hmotn. amorfního kopolymeru etyleny vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, volitelně obsahující 1 až 10 % hmotn. dienu, který je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etyleny; a



- c) 2 až 30 % hmotn. semikrystalického kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující
- i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, který je nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje více než 90 % hmotn. etylenu,
- 2) na 100 dílů termoplastického olefinu 1) alespoň 15 až 50 dílů propylenového polymerního materiálu obsahujícího:
- a) 10 až 50 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity 80 až 99 nebo krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85 vybraného ze skupiny zahrnující i) propylen a etylen, ii) propylen, etylen a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin, kde R je C_2 až C_8 alkylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem a iii) propylen a α -olefin podle definice v a)ii), přičemž kopolymer obsahuje 85 až 99 % hmotn. propylenu s indexem isotakticity vyšším než 80 až 98;
 - b) 3 až 20 % hmotn. semikrystalického, v zásadě lineárního kopolymeru s krystalinitou 20 až 60 % stanovenou diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC), přičemž kopolymer je vybrán ze skupiny zahrnující i) etylen a propylen obsahující více jak 50 % etylenu; ii) etylen, propylen a α -olefin podle definice v a)ii) obsahující 1 až 10 % hmotn. α -olefinu a více jak 50 až do 98 % hmotn. jak etylenu tak α -olefinu; a iii) etylen a α -olefin podle definice v a)ii) obsahující více jak 50 až do 98 % hmotn. α -olefinu, přičemž kopolymer je nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty; a
 - c) 40 až 80 % hmotn. kopolymeru vybraného ze skupiny zahrnující kopolymer i) etylenu a propylenu, přičemž kopolymer obsahuje 20 až méně než 40 % hmotn. etylenu, ii) etylenu, propylenu a α -olefinu podle definice v a)ii), kde α -olefin je přítomen v množství 1 až 10 % hmotn. a množství přítomného etylenu a α -olefinu je 20 až méně než 45 % hmotn.; a iii) etylenu a α -olefinu podle definice v a)ii) obsahujícího 20 až méně než 45 % hmotn. α -olefinu a volitelně obsahujícího 0,5 až 10 % hmotn. dienu, přičemž kopolymer c) je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a má vnitřní viskozitu 1,7 až 3,9 dl/g,
- přičemž celkové množství 2)b) a 2)c) vztažené na celkový propylenový polymerní materiál je 65 až 80 % hmotn., hmotnostní zlomek 2)b) / 2)c) je méně než 0,4 a celkový obsah etylenu nebo C_4 až C_8 α -olefinu nebo jejich kombinace v 2)b) + 2)c) je menší než 50 % hmotn., a
- 3) etylenový polymerní materiál vybraný ze skupiny zahrnující:
- a) na 100 dílů termoplastického olefinu 2,5 až 20 dílů oxidovaného polyetylenového vosku s číslem kyselosti rovným nebo vyšším než 15 mg KOH/g, číselným průměrem molární hmotnosti M_n 1000 až 100 000 a bodem tání 92 až 140 °C,
 - b) na 100 dílů termoplastického olefinu 8 až 18 dílů homopolymeru etylenu nebo kopolymeru nebo terpolymeru etylenu a alespoň jednoho α -olefinu, který má číselný průměr molární hmotnosti M_n vyšší než 125 000 a index tání (ASTM D-1238; 2,16 kg při 190 °C) 125 g/10 min, a

c) směs a) + b), kde poměr a) k b) je 0,1 až 0,9, přičemž 2) + 3) je alespoň 22,5 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu.

V jiném provedení složka 1) obsahuje termoplastický olefin obsahující

- a) 60 až 90 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického propylenového kopolymeru s etylenem příp. C4 až C8 α -olefinem s obsahem propylenu vyšším než 85 % hmotn. a indexem isotakticity vyšším než 85; a
- b) 10 až 40 % hmotn. amorfního kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, který volitelně obsahuje 1 až 10 % hmotn. dienu a který je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etylenu.

Vstřikované výrobky vyrobené z těchto prostředků jsou typicky charakterizovány kontinuální fází termoplastické matrice a oddělenými částicemi elastomerní dispergované fáze obsahující etylenový polymerní materiál složky 3) se stranovým poměrem 2 až 4 ve vzdálenosti 10 μm nebo méně od povrchu výrobku a průměrem částic 0,2 až 0,5 μm ve vzdálenosti větší než 10 μm od povrchu výrobku poté, co byl podroben střížné rychlosti větší než 100 s^{-1} .

Přídavek propylenového polymerního materiálu a etylenového polymerního materiálu k termoplastickému olefinu má za následek vynikající adhezi nátěru a vynikající trvanlivost natřených dílů vytvarovaných z prostředku.

Jedinečná morfologie prostředků podle tohoto vynálezu je ilustrována odkazem na doprovodné obrázky. Vzorky byly zpracovány na kryo-mikrotomu rovnoběžně se směrem toku skrz tloušťku dílu tvarovaného vstřikováním.

Obr.1 je 2000x fotomikrograf povrchu dílu vstřikovaného z prostředku podle tohoto vynálezu.

Obr.2 je 2000x fotomikrograf jádra dílu vstřikovaného z prostředku podle tohoto vynálezu.

Obr.3 je 2000x fotomikrograf povrchu dílu vstřikovaného z konvenčního TPO.

Obr.4 je 2000x fotomikrograf jádra dílu vstřikovaného z konvenčního TPO.

V jednom provedení je složka 1) prostředku podle tohoto vynálezu termoplastický olefin obsahující

- a) 20 až 70 % hmotn., s výhodou 50 až 70 % hmotn., krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity větším než 90, s výhodou 95 až 98, nebo krystalického propylenového kopolymeru s etylenem příp. C4 až C8 α -olefinem s obsahem propylenu větším než 85 % hmotn. a indexem isotakticity větším než 85;

- b) 20 až 75 % hmotn., s výhodou 30 až 50 % hmotn., nejvýhodněji 30 až 35 % hmotn. amorfního kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, volitelně obsahující 1 až 10 % hmotn., s výhodou 1 až 4 % hmotn. dienu, který je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etylenu, s výhodou 40 až 60 % hmotn., a
- c) 2 až 30 % hmotn., s výhodou 2 až 10 % hmotn., nejvýhodněji 2 až 5 % hmotn. semikrystalického etylenového kopolymeru vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, který je nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje více jak 90 % hmotn. etylenu.

Statistický kopolymer propylen/etylen s obsahem etylenu 1 až 5 % hmotn., s výhodou 2 až 3 % hmotn., je s výhodou použit jako složka 1)a).

C4 až C8 α -olefin použitý v přípravě termoplastického olefinu zahrnuje, na příklad, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten a 1-okten.

Dien, je-li přítomen, je typicky butadien; 1,4-hexadien; 1,5-hexadien nebo etylden-norbornen.

1)a), b) a c) jsou s výhodou připraveny v reaktoru nebo sérii reaktorů alespoň ve dvou stupních, přičemž v prvním je polymerován propylen za vzniku a) a pak je polymerován etylen a propylen, 1-buten nebo 1-okten nebo jejich směsi za přítomnosti a) a katalyzátoru použitého v prvním stupni pro přípravu b) a c). Polymerace může probíhat v kapalně nebo plynné fázi nebo kapalně-plynné fázi. V alternativním postupu mohou být a), b) a c) připraveny odděleně a pak smíchány hnětením v tavenině nebo mícháním taveniny.

Složka 1)a) může být připravena za použití Ziegler-Natta katalyzátoru nebo směsi Ziegler-Natta a metallocenového katalyzátoru. Složky 1)b) a 1)c) mohou být připraveny za použití Ziegler-Natta nebo metallocenového katalyzátoru nebo jejich kombinace, přičemž jeden typ katalyzátoru se používá pro jeden stupeň a druhý typ katalyzátoru pro další stupeň, je-li TPO vyráběn sekvenční polymerací.

Příprava termoplastického olefinu je popsána podrobněji v US patentu 5 302 454, který je zde zahrnut formou odkazu.

V jiném provedení obsahuje složka 1) termoplastický olefin, který obsahuje

- a) 60 až 90 % hmotn., s výhodou 65 až 80 % hmotn., krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického propylenového kopolymeru s etylenem příp. C4 až C8 α -olefinem s obsahem propylenu větším než 85 % hmotn. a indexem isotakticity vyšším než 85 a b) 10 až 40 % hmotn., s výhodou 15 až 30 % hmotn. amorfního kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, který volitelně obsahuje 1 až 10 % hmotn. dienu, který je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etylenu.

V tomto provedení je složka 1) s výhodou připravena tak, že každá složka připraví zvlášť a pak se smíchají hnětením taveniny nebo mícháním taveniny. Podle alternativního postupu může být složka 1) připravena shora popsáním postupem sekvenční polymerace.

Složka 2) prostředku podle tohoto vynálezu je propylenový polymerní materiál obsahující:

- a) 10 až 50 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity 80 až 99 nebo krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85 vybraného ze skupiny zahrnující i) propylen a etylen, ii) propylen, etylen a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin, kde R je C_2 až C_8 přímá nebo větvená alkylová skupina, a iii) propylen a α -olefin podle definice výše v a)ii), přičemž kopolymer obsahuje 85 až 99 % hmotn. propylenu a má index isotakticity vyšší než 80 až 98;
- b) 3 až 20 % hmotn. semikrystalického, v zásadě lineárního kopolymeru s krystalinitou 20 až 60 % stanovenou diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC), přičemž kopolymer je vybrán ze skupiny zahrnující i) etylen a propylen obsahující více jak 50 % hmotn. etylenu; ii) etylen, propylen a α -olefin podle definice výše v a)ii), obsahující 1 až 10 % hmotn. α -olefinu a více jak 50 až do 98 % hmotn. jak etylenu tak α -olefinu, a iii) etylen a α -olefin podle definice v a)ii) obsahující více jak 50 až do 98 % hmotn. α -olefinu, přičemž kopolymer je nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty; a
- c) 40 až 80 % hmotn. kopolymeru vybraného ze skupiny zahrnující kopolymer i) etylenu a propylenu, přičemž kopolymer obsahuje 20 až méně než 40 % hmotn. etylenu, ii) etylenu, propylenu a α -olefinu podle definice v a)ii), přičemž α -olefin je přítomen v množství 1 až 10 % hmotn., a množství přítomného etylenu a α -olefinu je 20 až méně než 45 % hmotn.; a iii) etylenu a α -olefinu podle definice v a)ii) a α -olefinu podle definice v a)ii) obsahujícího 20 až méně než 45 % hmotn. α -olefinu a výhodně obsahujícího 0,5 až 10 % hmotn. dienu, přičemž kopolymer c) je rozpustný v xylenu za laboratorní teploty a má vnitřní viskozitu 1,7 až 3,9 dl/g. Celkové množství 2)b) a 2)c), vztažené na propylenový polymerní materiál, je 50 až 80 % hmotn., hmotnostní poměr b)/c) je menší než 0,4 a celkový obsah etylenu nebo C_4 až C_8 α -olefinu nebo jejich kombinace v b) + c) je menší než 50 % hmotn..

Polymer 2)a) je s výhodou přítomen v množství 10 až 40 % hmotn., nejvýhodněji 20 až 35 % hmotn.. Je-li a) propylenový homopolymer, je index isotakticity s výhodou 85 až 98. Je-li a) kopolymer, je množství propylenu v kopolymeru s výhodou 90 až 99 % hmotn..

Polymer 2)b) je s výhodou přítomen v množství 7 až 15 % hmotn.. Krystalinita je typicky 20 až 60 % podle DSC. Obecně je obsah etylenu nebo α -olefinu nebo kombinace etylenu a α -olefinu, jsou-li oba použity, vyšší než 50 až do 98 % hmotn., s výhodou 80 až 95 % hmotn..

Polymer 2)c) je s výhodou přítomen v množství 50 až 70 % hmotn.. Obsah etylenu nebo α -olefinu nebo obsah etylenu a α -olefinu v c) je s výhodou 20 až 38 % hmotn., nejvýhodněji 25 až 38 % hmotn..

Propylenový polymerní materiál má alespoň jeden endoterm tání stanovený metodou DSC při teplotě vyšší než 120 °C a alespoň jeden pík vztahující se ke skelnému přechodu při teplotě -10 až -35 °C. Kromě toho mají tyto materiály modul v ohybu menší než 150 MPa, obecně 20 až 100 MPa; mez pevnosti v tahu 10 až 20 MPa; protažení do přetržení vyšší než 400 %; ustrnutí v tahu při 75% deformaci 20 až 50 %; Shore D tvrdost 20 až 35; hodnotu zákalu nižší než 40 %, s výhodou nižší než 35 %, a nelámou se (žádný křehký rázový lom) při provedení Izodova rázového testu při -50 °C.

Polymer 2)a) je s výhodou statistický kopolymer propylenu s etylenem.

Vhodné α -olefiny se vzorcem $\text{CH}_2=\text{CHR}$ zahrnují, na příklad, 1-buten; 1-penten; 4-metyl-1-penten; 1-hexen a 1-okten.

Je-li přítomen dien, je to typicky butadien; 1,4-hexadien; 1,5-hexadien nebo etylden-norbornen.

Propylenový polymerní materiál se s výhodou připravuje polymeračním procesem zahrnujícím alespoň dva stupně, přičemž v prvním stupni jsou propylen nebo propylen a etylen nebo α -olefin, nebo propylen, etylen a α -olefin polymerovány za vzniku a) a v následujícím stupni jsou směsi etylenu a propylenu nebo α -olefinu, nebo propylenu, etylenu a α -olefinu, a volitelně dienu, polymerovány za vzniku b) a c).

Polymerace se může provádět v kapalně fázi, plynné fázi nebo kapalně-plynné fázi za použití oddělených reaktorů. Celý postup je možné provádět vsádkovým nebo kontinuálním způsobem. Na příklad je možné provádět polymeraci a) za použití kapalného propylenu jako zředovačla a polymeraci b) a c) v plynné fázi bez mezistupňů s výjimkou částečného odplynění propylenu. Příprava propylenového polymerního materiálu je podrobněji popsána v US 5 212 246, přičemž tato příprava je zde zahrnuta formou odkazu.

V alternativním postupu mohou být 2)a), b) a c) připraveny odděleně a pak smíchány hnětením taveniny nebo mísením v tavenině.

Složka 2) je přítomna v množství alespoň 15 až 50 dílů, s výhodou 20 až 30 dílů, nejvýhodněji 20 až 25 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu.

Složka 3) je etylenový polymerní materiál vybraný ze skupiny zahrnující a) oxidovaný polyetylenový vosk, b) vysokomolekulární etylenový polymer a c) směs a) + b).

Složka 3)a) je oxidovaný polyetylenový vosk s číslem kyselosti rovným nebo větším než 15 mg KOH/g a číselným průměrem molární hmotnosti M_n 1000 až 100 000, s výhodou 1000 až 50 000, a bodem tání 92 až 140 °C, s výhodou 94 až 136 °C. Oxidovaný polyetylenový vosk je přítomen v množství 2,5 až 20 dílů, s výhodou 5 až 15 dílů, nejvýhodněji 8 až 12 dílů, na 100 dílů termoplastického olefinu.

Složka 3)b) je homopolymer etyleny nebo kopolymer nebo terpolymer etyleny a alespoň jednoho α -olefinu s číselným průměrem molární hmotnosti M_n vyšším než 125 000 a indexem tání (ASTM D-1238, 2,16 kg při 190 °C) 0,5 až 125 g/10 min, s výhodou 1 až 10 g/min. Je-li polymer připraven s Ziegler-Natta katalyzátorem, je obsah komonomeru 10 % hmotn. nebo nižší a hustota 0,915 až 0,965 g/cm³, s výhodou 0,92 až 0,96 g/cm³. Je-li polymer připraven s metallocenovým katalyzátorem, je obsah komonomeru 12 až 28 % hmotn. a hustota 0,86 až 0,91 g/cm³, s výhodou 0,87 až 0,90 g/cm³.

Etylenový polymer je přítomen v množství 8 až 18 dílů, s výhodou 10 až 15 dílů, na 100 dílů termoplastického olefinu.

Složka 1) a složka 3)b) mohou být vyrobeny společně v reaktoru nebo složka 3)b) může být přidána jako samostatná složka.

Jestliže jsou přítomny jak 3)a) tak 3)b), je poměr a)/b) 0,1 až 0,9.

V prostředku podle tohoto vynálezu je množství složek 2) + 3) nejméně 22,5 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu.

Směšování nebo míchání v tavenině složek prostředku může být provedeno na otevřeném válci, ve vnitřním míchači (míchače Banbury nebo Haake) nebo v jednošnekovém nebo dvoušnekovém extruderu.

Prostředek podle tohoto vynálezu může rovněž obsahovat další konvenční aditiva, na příklad antioxidanty, stabilizátory, nastavovací oleje, jako jsou parafinický a naftenický olej, plnidla, jako je CaCO₃, talek a oxid zinečnatý, a zhašecí prostředky.

Aby bylo dosaženo dobré rovnováhy mezi adhezí barvy a trvanlivostí barevného nátěru, musí materiál, ze kterého je díl vyroben, mít v optimálním případě velký povrch pro zajištění dobré adheze barvy a vysokou pevnost ve všech směrech pro trvanlivost. Tyto vlastnosti jsou obzvláště důležité, je-li díl vyráběn vstřikováním, kdy je materiál podroben vysokému smykovému namáhání, tj. smyková rychlost vyšší než 100 s⁻¹.

Konvenční TPO vykazují vysoce rýhovanou morfologii v blízkosti povrchu (Obr.3) s alternující matricovou fází a dispergovanou elastomerní fází. Částice dispergovaného elastomerního materiálu (tmavé svislé linie) jsou vysoce dloužené, což poskytuje velký povrch, ke kterému se nátěr může přichytit. Avšak při aplikaci napětí, jako v testu trvanlivosti, se vrstvy mohou odloupnout. Tento typ chování je znám jako "anisotropní chování", což znamená, že fyzikální vlastnosti jsou různé v různých směrech. Elastomerní částice v jádře (Obr.4) jsou velké tmavé částice. Naproti tomu prostředky podle tohoto vynálezu vykazují jedinečnou morfologii (Obr.1 a Obr.2), ve které částice dispergované fáze v blízkosti povrchu a v jádře jsou daleko menší než v konvenčních TPO (Obr.3 a Obr.4). Částice dispergované fáze mají rovněž velký povrch pro dobrou adhezi barvy, ale na rozdíl od konvenčních TPO vykazuje materiál isotropní chování, tj. fyzikální vlastnosti jsou stejné ve všech směrech. Nátěr barvy je proto trvanlivější pod napětím.

V jednom provedení prostředku podle tohoto vynálezu kontinuální matricová fáze obsahuje krystalické propylenové homopolymery nebo kopolymery složek 1)a) a 2)a) a dispergovaná fáze obsahuje semikrystalické nebo amorfni kopolymery složek 1)b), 1)c), 2)b) a 2)c) plus složku 3). V druhém provedení obsahuje kontinuální matricová fáze 1)a) a 2)a) a dispergovaná fáze obsahuje 1)b), 2)b) a 2)c) plus složku 3).

Bez omezení teorií se předpokládá, že oxidovaný polyetylenový vosk příp. vysokomolekulární polyetylen složky 3) migrují preferenčně do dispergované fáze a způsobují, že prameny elastomerního materiálu se rozpadají na malé částice, když je materiál vystaven velkým střížným silám, jak je tomu při vstřikování. Tento typ napětí není přítomen, když je díl vyroben postupem kompresního tvarování, kde tvarovaný materiál je jednoduše stlačen a není vystaven střížným silám.

Mikrofotografie byly pořízeny při zvětšení 2000x na skanovacím elektronovém mikroskopu Hitachi S-800. Vzorky byly zpracovány na kryo-mikrotomu rovnoběžně se směrem toku skrz tloušťku dílu tvarovaného vstřikováním.

Stranový poměr, tj. poměr délky částice k jejímu průměru, dispergované fáze ve vrchní 10 μ m vrstvě vstřikovaného dílu vyrobeného z prostředku podle tohoto vynálezu je typicky 2 až 4 a typický průměr částic dispergované fáze v jádře dílu je asi 0,2 až 0,5 μ m při smykové rychlosti větší než 100 s⁻¹. V typickém TPO, jako je např. CA053 nebo CA186, oba komerčně dostupné od Montell USA Inc., je stranový poměr ve vrchní 10 μ m vrstvě vstřikovaného dílu tvarovaného za stejných podmínek typicky 10 až 50 a typický průměr částic dispergované fáze v jádře dílu je asi 1,0 až 2,0 μ m.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech a srovnávacích příkladech byly všechny vzorky pro testování připraveny předchozím mícháním polymerních prášků nebo pelet pomocí ručního bubnového míchání v plastovém pytli nebo pomocí 1,4kg mlýnu Henschel, smísením v dvoušnekovém extruderu při teplotě pláště 230 °C a následnou peletizací. Pelety byly vstřikovány do kotoučů o průměru 10 cm a tloušťce 125 mm, které byly natřeny nátěrem podporujícím adhezi o tloušťce 0,3 mm a vrchním nátěrem tlustým 1,5 mm. Promotor adheze byla nátěrová hmota Morton HP21054-4B1, komerčně dostupná od firmy Morton Automotive Coatings, a obsahovala chlorovaný polyolefin a alkydovou pryskyřici. Vrchní nátěrová hmota byla PPG HAP-9440, komerčně dostupná od firmy PPG Industries Inc., a obsahovala polyester-akryl-melaminovou pryskyřici s 60 % hmotn. sušiny. Nátěry byly vytvrzeny 30 min při 120 °C.

Na nalakovaný kotouč, jak u vstupního otvoru tak na opačném konci proti vstupu do kotouče, byla narýsována mřížka se čtverci o hraně přibližně 6 mm. Na nátěr byla přitlačena lepicí páska (3M 898) a odtržena, aby se otestovalo množství odloupnuté barvy nebo adheze barvy. Vadný podíl byl zaznamenán jako % čtverců odloupnutých po jednom odtržení pásky.

Trvanlivost byla stanovena použitím odíracího přístroje Taber s odírací hlavicí typ C a zatížením 0,45 kg. Nalakovaný kotouč byl umístěn do pece na 80 °C po dobu 1 h, vyjmut a umístěn na podložku odíracího přístroje. Odírací hlavice byla umístěna do kontaktu s lakovaným povrchem a kotouč byl otáčen definovaným počtem cyklů. Množství odstraněné barvy z celého obvodu překrytého odírací hlavicí bylo zaznamenáno jako vadný podíl.

Kritériem stanoveným pro vyhovující adhezi barvy byl menší než 10% vadný podíl v oblasti vstupu (barva odstraněná lepicí páskou) a menší než 2% vadný podíl v oblasti naproti vstupu po prvním odtržení, menší než 20 % v oblasti vstupu a menší než 8 % v oblasti naproti vstupu po pátém odtržení. Kritériem trvanlivosti bylo 30 % nebo méně barvy odstraněné odíracím přístrojem Taber po 100 cyklech při 80 °C.

V tomto stanovení jsou všechny díly a procentické části hmotnostní, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1 a Srovnávací příklady 1 - 3

Tento příklad srovnává adhezi a trvanlivost barvy prostředku podle tohoto vynálezu a prostředku, který neobsahuje ani propylenový polymerní materiál (PPM) ani oxidovaný polyetylenový vosk nebo pouze jeden z nich.

V Tabulce 1 termoplastický olefin (TPO) obsahoval 68 % statistického kopolymery etylen/propylen s obsahem etylenu 2,6 %, 2 % semikrystalického kopolymery etylen/propylen, který byl nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty, a 30 % amorfního kopolymery etylen/propylen, který byl rozpustný v xylenu za laboratorní teploty.

PPM obsahoval a) 30 % statistického kopolymery propylen/etylen s obsahem etylenu 3,3 %, b) 6,8 % semikrystalického kopolymery etylen/propylen, který byl nerozpustný v xylenu za laboratorní teploty, a c) 63,2 % amorfního kopolymery etylen/propylen, který byl rozpustný v xylenu za laboratorní teploty.

B-225 byl Irganox B-225 stabilizátor, což je směs 1 dílu Irganox 1010 stabilizátoru tetrakis[metylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinamát)]metan a 1 díl Irgafos 168 tris(2,4-di-t-butylfenyl) fosforitanu od Ciba-Geigy Corporation.

AC 316 oxidovaný polyetylenový vosk je komerčně dostupný od Allied Signal. Vlastnosti vosku jsou uvedeny v Tabulce 5. Čísla v závorkách jsou odhadnuté hodnoty.

Symbole "v" a "pr" znamenají vadu barvy ve vstupní oblasti disku (vysoké střížné síly) a vadu barvy v oblasti protilehlé vstupu (střední střížné síly).

Data v Tabulce 1 pro Příklad 1 a srovnávací příklady ukazují významné zlepšení jak adheze tak trvanlivosti barvy při srovnání prostředku podle tohoto vynálezu obsahujícího TPO a jak PPM tak oxidovaný polyetylenový vosk s prostředky neobsahujícími ani PPM ani oxidovaný polyetylenový vosk nebo pouze jeden z nich.



Tabulka 1

	Př.1	Srov.př.1	Srov.př.2	Srov.př.3
TPO	100	100	100	100
PPM	20	--	20	--
AC 316	10	--	--	10
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2
Adheze barvy (% vad, v/pr)				
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0
3. odtržení	0/0	20/0	2/0	0/0
5. odtržení	2/0	42/0	12/0	0/0
Trvanlivost (% vad)				
25 cyklů	2	28	30	20
100 cyklů	3	55	56	39

Příklad 2-6 a Srovnávací příklady 4-6

Tyto příklady a srovnávací příklady ukazují, že ačkoli adheze barvy byla dobrá, trvanlivost byla nepřijatelná, když číslo kyselosti vosku nebo množství PPM byly příliš nízké. Výsledky jsou ukázány v Tabulce 2.

V Tabulce 2 jsou termoplastický elastomer a propylenový polymerní materiál jsou stejné jako v Příkladu 1. Vlastnosti oxidovaných polyetylenových vosků jsou uvedeny v Tabulce 5. Všechny tyto vosky jsou komerčně dostupné od Allied Signal.

Tabulka 2

	Př.2	Př.3	Př.4	Př.5	Př.6	Sr.př.4	Sr.př.5	Sr.př.6
TPO	100	100	100	100	100	100	100	100
PPM	15	20	20	30	20	10	15	20
AC 316	10	2,5	5	5	--	10	5	--
AC 325	--	--	--	--	10	--	--	--
AC 307	--	--	--	--	--	--	--	10
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Číslo kyselosti vosku	16	16	16	16	25	16	16	5-9
Adheze barvy (% vad, v/pr)								
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3. odtržení	0/0,5	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/2
5. odtržení	0/1	0/0,5	0/0	1/0	0/0	0/0	0/0	0/8
Trvanlivost (% vad)								
25 cyklů	25	30	1	8	25	35	40	45
100 cyklů	30	30	3	10	25	35	40	45

Příklad 7-11 a Srovnávací příklad 7

Tyto příklady a Srovnávací příklad 7 ukazují, že ačkoli adheze barvy byla vynikající, trvanlivost byla nepřijatelná, když bylo číslo kyselosti vosku příliš nízké. Výsledky jsou ukázány v Tabulce 3.

V Tabulce 3 jsou TPO a PPM stejné jako v Příkladu 1. Vlastnosti oxidovaných polyetylenových vosků Petrolite jsou uvedeny v Tabulce 5. Všechny vosky jsou komerčně dostupné od Petrolite Corporation.

Tabulka 3

	Srov.př.7	Př.7	Př.8	Př.9	Př.10	Př.11
TPO	100	100	100	100	100	100
PPM	20	20	20	20	20	20
Petrolite C-8500	10	--	--	--	--	--
Petrolite C-7500	--	10	--	--	--	--
Petrolite C-3500	--	--	10	--	--	--
Petrolite C-9500	--	--	--	10	--	--
Petrolite E-2020	--	--	--	--	10	--
Petrolite E-1040	--	--	--	--	--	10
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Číslo kyselosti vosku	9	15	24	31	22	40
Adheze barvy (% vad, v/pr)						
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Trvanlivost (% vad)						
25 cyklů	38	3	0	7	0	0
100 cyklů	66	30	0	12	5	0,5

Srovnávací příklady 8-13

Tyto srovnávací příklady ukazují, že přidavek oxidovaných polyetylenových vosků různého druhu k termoplastickému elastomeru bez použití PPM nezpůsobí přijatelnou trvanlivost ačkoli adheze barvy byla vynikající. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

V Tabulce 4 jsou TPO a PPM stejné jako v Příkladu 1. Vlastnosti oxidovaných polyetylenových vosků Petrolite jsou uvedeny v Tabulce 5. Všechny vosky jsou komerčně dostupné od Petrolite Corporation.

Tabulka 4

	Sr.př.8	Sr.př.9	Sr.př.10	Sr.př.11	Sr.př.12	Sr.př.13
TPO	100	100	100	100	100	100
PPM	--	--	--	--	--	--
Petrolite C-8500	10	--	--	--	--	--
Petrolite C-7500	--	10	--	--	--	--
Petrolite C-3500	--	--	10	--	--	--
Petrolite C-9500	--	--	--	10	--	--
Petrolite E-2020	--	--	--	--	10	--
Petrolite E-1040	--	--	--	--	--	10
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Adheze barvy (% vad, v/pr)						
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Trvanlivost (% vad)						
25 cyklů	66	50	48	25	66	64
100 cyklů	75	70	54	52	78	84

Tabulka 5

	Číslo kyselosti	Mn	Viskozita cP, 149°C	Hustota g/cm ³	Index tání g/10 min	Bod tání °C
AC 307	5-9	50.000	85.000	0,98	> 1.000	140
AC 316	16	10.000	8.500	0,98	> 3.000	140
AC 325	25	6.000	4.400	0,99	> 2.000	136
Petrolite C-8500	9	(8.000)	(6.000)	--	> 2.000	95
Petrolite C-7500	15	(6.000)	(4.000)	--	> 3.000	97
Petrolite C-3500	24	1.500	30	--	> 5.000	96
Petrolite C-9500	31	(1.000)	(20)	--	> 5.000	94
Petrolite E-2020	22	2.500	75	--	> 5.000	116
Petrolite E-1040	40	(1.500)	25	--	> 5.000	106

Příklady 12-16

Tyto příklady ukazují, že dobrá adheze a trvanlivost se získají, když se různé etylenové polymery a PPM přidají k TPO. Výsledky jsou ukázány v Tabulce 6.

V Tabulce 6 jsou TPO a PPM stejné jako v Příkladu 1.

HDPE je HDPE 4352N vysokohustotní polyetylen s indexem tání 4 g/10 min (ASTM D-1238; 2,16 kg při 190°C) a hustotou 0,952 g/cm³ (žíhaný) a je komerčně dostupný od Dow Chemical Company.

Kopolymer etylen/okten Engage EG 8100 obsahuje 24 % oktenu a má index tání 1,0 g/10 min a hustotu 0,87 g/cm³ a je komerčně dostupný od DuPont Dow Elastomers.

Kopolymer etylen/1-buten Exact 4033 obsahuje 22 % butenu a má index tání 0,8 g/10 min a hustotu 0,88 g/cm³ a je komerčně dostupný od Exxon Chemical Company.

LLDPE (1) je terpolymer etylen/1-buten/propylen obsahující 9 % butenu a 2 % propylenu, který má hustotu 0,916 g/cm³ a index tání 1,0 g/10 min.

LLDPE (2) je Dowlex 2049A, což je kopolymer etylen/okten obsahující 8 % oktenu s hustotou 0,93 g/cm³ a indexem tání 1,0 g/10 min a je komerčně dostupný od Dow Chemical Company.

Tabulka 6

	Př.12	Př.13	Př.14	Př.15	Př.16
TPO	100	100	100	100	100
PPM	20	20	20	20	20
HDPE	10	--	--	--	--
Engage EG 8100	--	10	--	--	--
Exact 4033	--	--	10	--	--
LLDPE (1)	--	--	--	10	--
LLDPE (2)	--	--	--	--	10
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Adheze barvy (% vad, v/pr)					
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Trvanlivost (% vad)					
25 cyklů	3	0	2,5	4	18
100 cyklů	6	0	3	4	24

Srovnávací Příklady 14 -18

Tyto srovnávací příklady srovnávají adhezi a trvanlivost barvy prostředku podle tohoto vynálezu a prostředků obsahujících etylenový polymer ale žádný PPM nebo obsahují příliš mnoho etylenového polymeru.

V Tabulce 7 jsou TPO a PPM stejné jako v Příkladu 1.

Tabulka 7

	Srov.př.14	Srov.př.15	Srov.př.16	Srov.př.17	Srov.př.18
TPO	100	100	100	100	100
PPM	--	--	--	--	20
HDPE	10	--	--	--	20
Engage EG 8100	--	10	--	--	--
Exact 4033	--	--	10	--	--
LLDPE (1)	--	--	--	10	--
B 225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Adheze barvy (% vad, v/pr)					
1. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	15/0
3. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	23/18
5. odtržení	0/0	0/0	0/0	0/0	70/76
Trvanlivost (% vad)					
25 cyklů	28	28	36	46	5
100 cyklů	35	40	52	58	5

Data uvedená v Tabulce 7 pro srovnávací příklady 14 - 17 ukazují, že přidavek etylenového polymeru k TPO bez přídavku PPM znamenal vynikající adhezi barvy, ale trvanlivost byla špatná. Srovnávací příklad 18 ukazuje, že použití příliš velkého množství etylenového polymeru poskytlo vynikající trvanlivost, ale adheze barvy byla špatná.

Ostatní znaky, výhody a provedení zde zveřejněného vynálezu budou přímo zřejmé těm, kdo po přečtení předchozího popisu budou uplatňovat běžnou praxi. V tomto ohledu, i když specifické provedení vynálezu bylo popsáno dostatečně podrobně, je možné provést změny a úpravy tohoto provedení aniž by došlo k odchýlení od smyslu a rozsahu vynálezu podle popisu a patentových nároků.

1. Termoplastický olefinický prostředek zahrnující:

1) termoplastický olefin obsahující:

- a) 20 až 70 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymeru propylenu s etylenem nebo C4 až C8 α -olefinem, s obsahem propylenu vyšším než 85 % a indexem isotakticity vyšším než 85;
- b) 20 až 75 % hmotn. amorfního kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, volitelně obsahující 1 až 10 % hmotn. dienu, který je rozpustný v xylenu při laboratorní teplotě a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etylenu; a
- c) 2 až 30 % hmotn. semikrystalického kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, který je nerozpustný v xylenu při laboratorní teplotě a obsahuje více než 90 % hmotn. etylenu,

2) na 100 dílů termoplastického olefinu 1) alespoň 15 až 50 dílů propylenového polymerního materiálu obsahujícího:

- a) 10 až 50 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity 80 až 99 nebo krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85 vybraného ze skupiny zahrnující i) propylen a etylen, ii) propylen, etylen a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin, kde R je C2 až C8 alkylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem, a iii) propylen a α -olefin definovaný výše v a)ii), přičemž kopolymer obsahuje 85 až 99 % hmotn. propylenu a má index isotakticity vyšší než 80 až 98,
- b) 3 až 20 % hmotn. semikrystalického v podstatě lineárního kopolymeru s krystalinitou 20 až 60 % stanovenou diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC), přičemž kopolymer je vybrán ze skupiny zahrnující i) etylen a propylen obsahující více jak 50 % etylenu; ii) etylen, propylen a α -olefin podle definice výše v a)ii) obsahující 1 až 10 % hmotn. α -olefinu a více jak 50 až 98 % hmotn. jak etylenu tak α -olefinu; a iii) etylen a α -olefin podle definice výše v a)ii) obsahující více jak 50 % až 98 % α -olefinu, přičemž kopolymer je nerozpustný v xylenu při laboratorní teplotě; a
- c) 40 až 80 % hmotn. kopolymeru vybraného ze skupiny zahrnující kopolymer i) etylenu a propylenu, přičemž kopolymer obsahuje 20 až méně než 40 % hmotn. etylenu, ii) etylenu, propylenu a α -olefinu podle definice výše v a)ii), přičemž α -olefin je přítomen v množství 1 až 10 % hmotn., a množství etylenu a α -olefinu je 20 až méně než 45 % hmotn.; a iii) etylenu a α -olefinu podle definice výše v a)ii), obsahující 20 až méně než 45 % hmotn. α -olefinu, a volitelně obsahující 0,5 až 10 % hmotn. dienu,

příčemž kopolymer c) je rozpustný v xylenu při laboratorní teplotě a má vnitřní viskozitu 1,7 až 3,9 dl/g,

kde celkové množství 2)b) a 2)c) vztažené na celkový propylenový polymerní materiál je 65 až 80 % hmotn., hmotnostní poměr 2)b) / 2)c) je menší než 0,4 a celkové množství etylenu nebo C4 až C8 α -olefinu nebo jejich kombinace v 2)b) + 2)c) je menší než 50 %;

a

3) etylenový polymerní materiál vybraný ze skupiny zahrnující:

a) na 100 dílů termoplastického olefinu 2,5 až 20 dílů oxidovaného polyetylenového vosku s číslem kyselosti rovným nebo větším než 15 mg KOH/g a číselným průměrem molární hmotnosti M_n 1000 až 100 000 a bodem tání 92 až 140°C,

b) na 100 dílů termoplastického olefinu 8 až 18 dílů homopolymeru etylenu nebo kopolymeru nebo terpolymeru etylenu a alespoň jednoho α -olefinu s číselným průměrem molární hmotnosti M_n vyšším než 125 000 a indexem tání (ASTM D-1238; 2,16 kg při 190°C) 0,5 až 125 g/10 min, a

c) směs a) + b), kde poměr a) / b) je 0,1 až 0,9

a kde 2) + 3) je alespoň 22,5 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu.

2. Termoplastický olefinický prostředek podle nároku 1, kde složka 1)a) je statistický kopolymer propylen/etylen s obsahem etylenu 1 až 5 % hmotn..
3. Termoplastický olefinický prostředek podle nároku 1, kde složka 2)a) je statistický kopolymer propylen/etylen.
4. Výrobek litý do formy obsahující prostředek podle nároku 1.
5. Výrobek litý do formy obsahující prostředek podle nároku 2.
6. Výrobek litý do formy obsahující prostředek podle nároku 3.
7. Termoplastický olefinický prostředek obsahující
 - 1) termoplastický olefin obsahující
 - a) 60 až 90 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymeru propylenu s etylenem příp. C4 až C8 α -olefinem s obsahem propylenu vyšším než 85 % hmotn. a indexem isotakticity vyšším než 85; a

- b) 10 až 40 % hmotn. amorfního kopolymeru etylenu vybraného ze skupiny zahrnující i) etylen/propylen, ii) etylen/1-buten, iii) etylen/1-okten a iv) jejich směsi, volitelně obsahující 1 až 10 % hmotn. dienu, který je rozpustný v xylenu při laboratorní teplotě a obsahuje 30 až 70 % hmotn. etylenu;
- 2) na 100 dílů termoplastického olefinu 1) alespoň 15 až 50 dílů propylenového polymerního materiálu obsahujícího:
- a) 10 až 50 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru s indexem isotakticity 80 až 99 nebo krystalického kopolymeru s indexem isotakticity vyšším než 85 vybraného ze skupiny zahrnující i) propylen a etylen, ii) propylen, etylen a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin, kde R je C2-8 alkylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem, a iii) propylen a α -olefin podle definice výše v a)ii), přičemž kopolymer obsahuje 85 až 99 % hmotn. propylenu a má index isotakticity vyšší než 80 až 98,
- b) 3 až 20 % hmotn. semikrystalického v podstatě lineárního kopolymeru s krystalinitou 20 až 60 % stanovenou diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC), přičemž kopolymer je vybrán ze skupiny zahrnující i) etylen a propylen obsahující více jak 50 % etylenu; ii) etylen, propylen a α -olefin podle definice výše v a)ii) obsahující 1 až 10 % hmotn. α -olefinu a více jak 50 až 98 % hmotn. jak etylenu tak α -olefinu; a iii) etylen a α -olefin podle definice výše v a)ii) obsahující více jak 50 % až 98 % α -olefinu, přičemž kopolymer je nerozpustný v xylenu při laboratorní teplotě; a
- c) 40 až 80 % hmotn. kopolymeru vybraného ze skupiny zahrnující kopolymer i) etylenu a propylenu, přičemž kopolymer obsahuje 20 až méně než 40 % hmotn. etylenu, ii) etylenu, propylenu a α -olefinu podle definice v a)ii), kde α -olefin je přítomen v množství 1 až 10 % hmotn. a množství přítomného etylenu a α -olefinu je 20 až méně než 45 % hmotn.; a iii) etylenu a α -olefinu podle definice v a)ii) obsahujícího 20 až méně než 45 % hmotn. α -olefinu a volitelně obsahujícího 0,5 až 10 % hmotn. dienu, přičemž kopolymer c) je rozpustný v xylenu teploty laboratoře a má vnitřní viskozitu 1,7 až 3,9 dl/g,
- přičemž celkové množství 2)b) a 2)c) vztažené na celkový propylenový polymerní materiál je 65 až 80 % hmotn., hmotnostní poměr 2)b) / 2)c) je méně než 0,4 a celkový obsah etylenu nebo C4 až C8 α -olefinu nebo jejich kombinace v 2)b) + 2)c) je menší než 50 % hmotn., a
- 3) etylenový polymerní materiál vybraný ze skupiny zahrnující:
- a) na 100 dílů termoplastického olefinu 2,5 až 20 dílů oxidovaného polyetylenového vosku s číslem kyselosti rovným nebo větším než 15 mg KOH/g a číselným průměrem molární hmotnosti M_n 1000 až 100 000 a bodem tání 92 až 140°C,
- b) na 100 dílů termoplastického olefinu 8 až 18 dílů homopolymeru etylenu nebo kopolymeru nebo terpolymeru etylenu a alespoň jednoho α -olefinu s číselným

průměrem molární hmotnosti M_n vyšším než 125 000 a indexem tání (ASTM D-1238; 2,16 kg při 190°C) 0,5 až 125 g/10 min, a
c) směs a) + b), kde poměr a) k b) je 0,1 až 0,9
a kde 2) + 3) je alespoň 22,5 dílů na 100 dílů termoplastického olefinu.

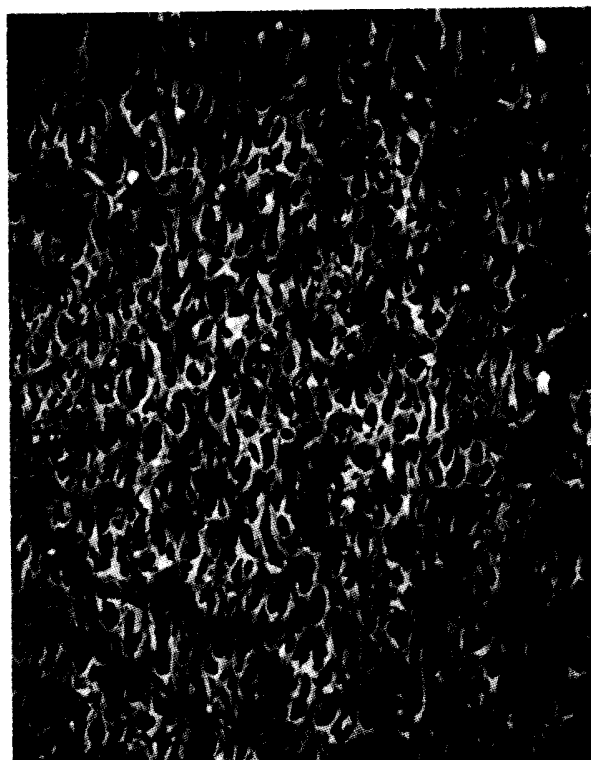
8. Výrobek litý do formy zahrnující prostředek podle nároku 7.
9. Výrobek vstřikovaného olefinického polymeru obsahující a) kontinuální fázi termoplastické matrice a b) diskrétní částice elastomerní dispersní fáze se stranovým poměrem 2 až 4 ve vzdálenosti 10 μm nebo menší od povrchu výrobku a průměrem částic 0,2 až 0,5 μm ve vzdálenosti větší než 10 μm od povrchu výrobku po vystavení smykové rychlosti větší než 100 s^{-1} .

07.09.98

OBR 1
(Povrch)



OBR 2
(Jádro)



07.09.98

PV 1292-98

OBR 3
(Povrch)



OBR 4
(Jádro)

