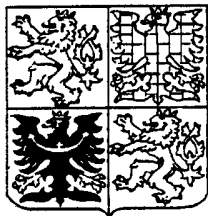


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

- (22) 05.02.93
(32) 07.08.90, 31.01.91, 02.08.91
(31) 90/563464, 91/648267, 91US/9105517
(33) US, US, WO
(40) 15.09.93

(21) 139-93

(13) A3

5(51)

C 08 L 23/20
C 08 L 77/00
C 08 L 67/00

(71) ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS L.P., St. Louis,
Missouri, US;

(72) Dharmarajan Narayanaswami Raja, Cedar Lane, New
Jersey, US;
Hazelton Donald Ross, Hudson, Ohio, US;
Powers Kenneth William, Berkeley Heights, New Jersey,
US;
Puydak Robert Chester, Akron, Ohio, US;
Wang Hsien-Chang, Edison, New Jersey, US;
Yu Thomas Chen-Chi, Bellaire, Texas, US;

(54) Termoplastické umělé hmoty

(57) Termoplastická umělá hmota, která může být nevulkanizo-
vaná a která obsahuje směs polymerů sestávající z elasto-
merní termoplastické technické pryskyřice a
halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C₄ až C₇
a para-alkylstyrenu, a postup pro přípravu dynamicky
vulkanizované umělé hmoty.

Termoplastické umělé hmoty

Oblast techniky

Tento vynález se vztahuje na termoplastické umělé hmoty, které mají zlepšené vlastnosti, a na postup přípravy těchto hmot. Případně mohou tyto hmoty být i dynamicky vulkanizovány.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech se těšily významnému komerčnímu zájmu polymerní směsi, které vykazují kombinaci elastických i termoplastických vlastností.

Tyto polymerní směsi dostaly generický název "termoplastické olefiny" ("TPO"). Vykazují některé z vlastností vulkanizovaného elastomeru a lze je znovu zpracovávat stejně jako termoplastické pryskyřice. Elastomerní charakteristiky mohou být zvýrazněny, jestliže jedna složka směsi je vulkanizovatelným elastomerem, který je úplně nebo částečně zesíťován.

U. S. patent 4, 130, 534 uvádí elastoplastické umělé hmoty obsahující směs termoplastické krystalické polyolefinové pryskyřice a kaučuku, kterým může být buď butylkaučuk, chlórbutylkaučuk nebo brómbutylkaučuk.

U. S. patent 4, 172, 859 uvádí termoplastickou umělou hmotu obsahující polyamidovou pryskyřičnou matici a nejméně jeden polymer, který má specifikovaný modul pružnosti.

U. S. patent 4, 174, 358 uvádí termoplastickou umělou hmotu obsahující polyamidovou pryskyřičnou matici a nejméně jeden polymer se specifikovaným modulem pružnosti.

Nejranější práce s vulkanizováním hmot TPO byla provedena Gesslerem a Haslettem, viz U. S. patent 3, 037, 954. Tento patent vysvětluje koncept "dynamické vulkanizace", při

níž je vulkanizovatelný elastomer dispergován v pryskyřičném termoplastickém polymeru a je vulkanizován za kontinuálního míchání a roztírání polymerní směsi. Výsledkem je mikrogelová disperze vulkanizovaného kaučuku v nevulkanizované matici pryskyřičného termoplastického polymeru.

Gesslerův U. S. patent 3, 037, 954 uvádí syntetické hmoty obsahující polypropylen a kaučuk, kde kaučukem může být butylkaučuk, chlorovaný butylkaučuk, polybutadien, polychloropren, a polyizobuten. Jsou zde popsány umělé hmoty z 50-ti až 95-ti dílů polypropylenu a přibližně 5-ti až 50-ti dílů kaučuku.

U. S. patent 4, 639, 487 uvádí tepelně smrštiteľnou termoplastickou směs ethylenové kopolymerní pryskyřice s dynamicky vulkanizovaným halogenovaným butylkaučukem.

Jsou známy dynamicky vulkanizované termoplastické umělé hmoty obsahující polyamid a různé typy elastomerů, popsané například v U. S. patentu 4, 173, 556; U. S. patentu 4, 197, 379; U. S. patentu 4, 207, 404; U. S. patentu 4, 297, 453; U.S. patentu 4, 338, 413; U.S. patentu 4, 348, 502 a U. S. patentu 4, 419, 499.

U. S. patent 4, 287, 324 uvádí dynamicky vulkanizovanou umělou hmotu obsahující směs krystalického polyesteru a vulkanizovaného epichlorhydrinu.

U. S. patent 4, 226, 953 uvádí dynamicky vulkanizovanou hmotu obsahující směs styrenakrylonitrilové pryskyřice a nitrilového kaučuku.

U. S. patent 4, 350, 794 uvádí tvarovanou a vytlačovanou umělou hmotu připravenou smícháním roztavené polyamidové pryskyřice a polyamidového reaktivního halogenového funkčního elastomeru.

Stále existuje potřeba zlepšit vlastnosti nevulkanizovaných a dynamicky vulkanizovaných směsí.

V poslední době bylo zjištěno, že umělé hmoty obsahující termoplastickou technickou pryskyřici a halogenovaný kopolymer izoolefinu a para-alkylstyrenu mají zlepšené vlastnosti, jako např. vyšší Vicatovu teplotu měknutí, nižší sorpci olejů, resistenci vůči stlačení a udržení vlastností po tepelném stárnutí. Nadto mohou být tyto hmoty stabilizovány vůči ultrafialovému záření bez nepříznivého ovlivnění jejich vlastností. Tyto umělé hmoty mohou také obsahovat nevulkanizované nebo dynamicky vulkanizované elastomery.

Podstata vynálezu

V souladu s jedním provedením vynálezu poskytuje tento vynález termoplastickou umělou hmotu obsahující polymerní směs termoplastické technické pryskyřice a halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C_4 až C_7 a para-alkylstyrenu.

V souladu s dalším provedením vynálezu je zde poskytnuta termoplastická umělá hmota obsahující vulkanizovanou polymerní směs termoplastické technické pryskyřice a elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C_4 až C_7 a para-alkylstyrenu.

Příklady provedení vynálezu

Termoplastická umělá hmota dle tohoto vynálezu obsahuje směs termoplastické technické pryskyřice a elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C_4 - C_7 a para-alkylstyrenu, který může být nevulkanizovaný nebo může být staticky vulkanizovatelný nebo může být podroben dynamické vulkanizaci.

Termín "dynamická vulkanizace" je zde užít k označení vulkanizačního procesu, ve kterém jsou technická pryskyřice

a vulkanizabilní elastomer vulkanizovány za podmínek vysokého tření. Výsledkem je, že vulkanizabilní elastomer je simultánně zesíťován a dispergován jako jemné částice "mikro-gelu" uvnitř matrice technické pryskyřice.

Dynamická vulkanizace se uskutečňuje smícháním složek při teplotě, která je přesně nebo nad vulkanizační teplotou elastomeru v zařízeních jako jsou válcové mlýny, mixery Branbury^R, kontinuální mixery, hnětací stroje nebo míchací vytlačovací lisy, např. s dvojítým šnekem.

Jedinečnou charakteristikou dynamicky vulkanizovaných umělých hmot je to, že ačkoliv elastomerní složka může být plně vulkanizována, umělé hmoty mohou být zpracovávány několikrát po sobě konvenčními technikami pro zpracování kaučuku, jako je vytlačování, vstřikování, vstřikové tvarování, tlakové tvarování atd. Zbytky mohou být zachovány a znovu zpracovány.

V provedení tohoto vynálezu, ve kterém je žádoucím cílem získání dynamicky vulkanizovaných směsí (DVA's), jsou směsi obecně připraveny smícháním nejméně jedné technické pryskyřice a nejméně jednoho elastomeru se stabilizátory a plnidly za podmínek dynamické vulkanizace.

Při přípravě dynamicky vulkanizované umělé hmoty podle tohoto vynálezu je smíchán nejméně jeden díl jedné termoplastické technické pryskyřice s elastomerním kopolymerem obsahujícím halogen.

Termoplastické pryskyřice vhodné pro realizaci tohoto vynálezu mohou být užity samostatně nebo v kombinaci a jsou to pryskyřice obsahující dusík, kyslík, halogen, síru nebo jiné skupiny schopné interakce s aromatickou halogenalkylovou skupinou. Vhodnými technickými pryskyřicemi jsou prysky-

řice vybrané ze skupiny sestávající z polyamidů, polykarbonátů, polyesterů, polysulfonů, polyacetalů, akrylonitrilbutadienstyrenových pryskyřic (ABS), polyfenylenoxidů (PPO), polyfenylensulfidů (PPS), styrenakrylonitrilových pryskyřic (SAN), polyimidů, styrenmaleinanhydridů (SMA), aromatických polyketonů (PEEK, PEK a PEKK) a jejich směsí.

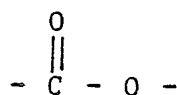
Vhodnými technickými termoplastickými pryskyřicemi jsou polyamidy. Zvláště vhodnými polyamidy jsou nylon 6 a nylon 11.

Vhodné termoplastické polyamidy (nylony) se skládají z krystalických nebo pryskyřičných pevných polymerů o vysoké molekulové hmotnosti, zahrnujících kopolymery a terpolymery, jež mají v polymerním řetězci opakující se amidové jednotky. Polyamidy mohou být připraveny polymerizací jednoho nebo více epsilon-laktamů, jako je kaprolaktam, pyrrolidon, lauryllaktam a laktam kyseliny aminoundekanové, nebo aminokyseliny nebo kondenzací dibazických kyselin a diaminů. Jak vláknotvorné nylony tak tvarovatelné nylony jsou vhodné. Příklady takových polyamidů jsou polykaprolaktam (nylon-6), polylauryllaktam (nylon-12), polyhexamethylenadipamid (nylon-6,6), polyhexamethylenazelamid (nylon-6, 9), polyhexamethylensebakamid (nylon-6, 10), polyhexamethylenizoftalamid (nylon-6, IP) a kondenzační produkt 11-aminoudekanové kyseliny (nylon-11). Další příklady vhodných polyamidů (zejména těch, které mají bod tání pod 275° C) jsou popsány v Kirk-Othmerově Encyclopedia of Chemical Technology, díl 10, str. 919, a v Encyclopedia of Polymer Science and Technology, díl 10, str. 392 - 414.

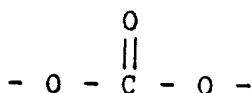
Při realizaci tohoto vynálezu mohou být s výhodou použity komerčně dostupné termoplastické polyamidy, přičemž

zvláště vhodné jsou lineární krystalické polyamidy, které mají bod tání mezi 160 - 230° C.

Vhodné termoplastické polyestery zahrnují lineární krystalické tuhé polymery o vysoké molekulové hmotnosti, které mají opakující se



skupiny včetně



skupin uvnitř polymerního řetězce. Termín "lineární" tak, jak je užit zde ve vztahu k polyesteru, znamená polymer, ve kterém opakující se esterové skupiny jsou uvnitř polymerní "páteře" a ne na ní zavěšeny. Lineární krystalické polyestery, které mají bod měknutí nebo bod tání nad asi 50° C jsou vhodné, přičemž upřednostněny jsou polyestery, které mají bod měknutí nebo tání nad 100° C a ještě vhodnější jsou polyestery, které mají bod měknutí nebo tání mezi 160-260° C. Nasycené lineární polyestery (bez olefinické nenasycenosti) mají přednost, ovšem nenasycené polyestery mohou být použity za předpokladu, že kaučuk, je-li síťován, je síťován před smícháním s polyesterem, nebo s podmínkou, že kaučuk je dynamicky zesíťován s použitím síťovacího činidla, které nebude významně indukovat síťování v polyesteru. Zesíťované polyestery jsou nevhodné pro používání tohoto vynálezu v praxi. Jestliže se připustí významné zesíťování polyesteru, výsledná hmota není termoplastická. Mnohé komerčně dostupné termoplastické lineární polyestery mohou být s výhodou využity v uplatnění tohoto vynálezu nebo mohou být připraveny

polymerizací jedné nebo více dikarboxylových kyselin, anhydridů nebo esterů a jednoho nebo více diolů. Příklady vyhovujících polyesterů zahrnují poly-trans-1,4-cyklohexylen-
-C₂₋₆-alkandikarboxyláty, jako jsou poly-trans-1,4- - cyklohexylensukcinát a poly-trans-1,4-cyklohexylenadipát, poly-cis- nebo trans-1,4-cyklohexandimethylen-
C₀₋₂-alkandikarboxyláty, jako jsou poly-cis-1,4-
-cyklohexan-di-methylen oxalát a poly-cis-1,4-
-cyklohexan-di-methylensukcinát,
poly-C₂₋₄-alkylentereftaláty, jako jsou polyethylentereftalát a polytetramethylentereftalát,
poly-C₂₋₄-alkylenizoftaláty, jako jsou polyethylenizoftalát a polytetramethylenizoftalát,
poly-para-fenylen-C₁₋₃-alkandikarboxyláty, jako jsou poly-para-fenylenglutarát a poly-para-fenylenadipát, poly-para-fenylenoxalát), poly-ortho-xylenoxalát,
poly-para-fenylen-di-C₁₋₅-alkylentereftaláty, jako jsou poly-para-fenylendimethylentereftalát a poly-para-fenylen-di-1,4-butylentereftalát, poly-C₂₋₁₀-alkylen-1,2-
-ethylendioxy-4,4-dibenzoáty, jako jsou polyethylen-1,2-
-ethylendioxy-4,4-dibenzoáty, polytetramethylen-1,2-
-ethylendioxy-4,4-dibenzoáty a polyhexamethylen-1,2-
-ethylendioxy-4,4-dibenzoát, poly-C₃₋₁₀-alkylen-4,4- - di-benzoáty, jako jsou polypentamethylen-4,4-dibenzoát, polyhexamethylen-4,4-dibenzoát a polydekamethylen-4,4- -di-benzoát, poly-C₂₋₁₀-alkylen-2, 6 -nafthalendikarboxyláty, jako jsou polyethylen-2, 6- 2,6- nafthalendikarboxyláty, polytrimethylen-2,6-nafthalendikarboxyláty a polytetramethylen-2,6-nafthalendikarboxyláty a poly-C₂₋₁₀-alkylensulfonyl-4,4-dibenzoáty jako jsou polyoktamethylensulfonyl-4,4-di-

benzoát a polydekamethylensulfonyl-4,4-dibenzoát.

Další příklady vhodných lineárních polyesterů jsou popsány v Encyclopedia of Polymer Science and Technology, sv. 11, str. 68 - 73 a v Polyesters autorů Korshaka a Vinogradové, Pergamon Press, str. 31 - 64. Na údaje odsud je zde v příloze odkázáno referencemi. Vhodné polykarbonáty jsou také komerčně dostupné. Vhodné segmentované polyether-co-ftaláty viz str. 46, kaučukový World Blue Book, nahoře. Poly-laktony, jako je polykaprolakto, jsou vhodné k realizaci tohoto vynálezu. Vhodné polyestery dle tohoto vynálezu jsou odvozeny z aromatických dikarboxylových kyselin jako jsou kyselina naftoová nebo ftalová. Vhodnější polyestery jsou polyalkylentereftaláty, zejména polytetramethylentereftalát, nebo smíšené polyftaláty odvozené ze dvou nebo více glykolů, dvou nebo více ftalových kyselin nebo dvou nebo více glykolů a dvou nebo více ftalových kyselin, jako jsou polyalkylenterekoizoftaláty. Do polymerních směsí mohou být pojaty případně jiné termoplastické polymery, jako např. polyolefinové pryskyřice - např. PP, HDPE, LDPE, EVA, EMA atd.

Elastomerní kopolymerní komponenta obsahující halogen

Vhodné halogen-obsahující kopolymery izomonoolefinu C₄₋₇ a para-alkylstyrenu pro použití jako složky dle tohoto vynálezu obsahují nejméně kolem 0,5 hmotnostních % para-alkylstyrenového podílu. Pro elastomerní kopolymery může být paraalkylstyrenový podíl v rozsahu od 0,5 hmotnostních % do asi 25 hmotnostních %, lépe od asi 1 do asi 20 hmotnostních %, ještě lépe od asi 2 do asi 20 hmotnostních % kopolymeru. Obsah halogenu v kopolymerech může být v rozsahu od více než nula po asi 10 hmotnostních %, lépe od

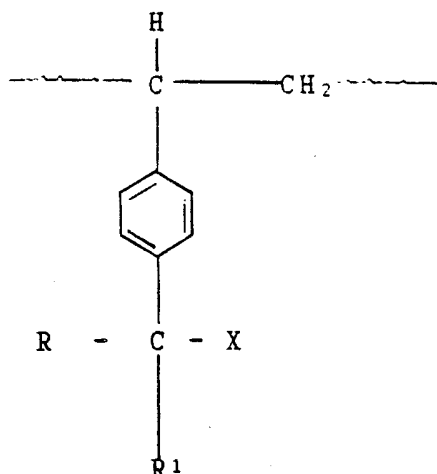
přibližně 0,1 do přibližně 7 hmotnostních %. Halogenem může být bróm, chlór a jejich směsí. Je lepší, když halogenem je bróm. Větší podíl halogenu je chemicky vázán na para-alkylovou skupinu, t.j. halogen-obsahující kopolymer obsahuje para-haloalkylové skupiny.

Kopolymery izomonoolefinu a para-alkylstyrenu užitečné pro přípravu halogen-obsahujících kopolymerů, vhodných jako složky umělé hmoty dle tohoto vynálezu, zahrnují kopolymery izomonoolefinu, který má od 4 do 7 atomů uhlíku, a para-alkylstyrenu, jako jsou ty popsány v Evropské patentové přihlášce 89305395. 9 podané 26. 5. 1989 (zveřejnění č. 0344021 publikováno 29. 11. 1989). Vhodný izomonoolefin obsahuje izobutylén. Vhodný para-alkylstyren obsahuje para-methylstyren. Vhodné kopolymery izomonoolefinu a para-alkylstyrenu zahrnují kopolymery, které mají průměrnou molekulovou hmotnost (M_n) nejméně kolem 25 000, přednostně nejméně kolem 30 000, ještě vhodněji nejméně kolem 100 000. Kopolymery mají též přednostně poměr hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti (M_w) ku číselné průměrné molekulové hmotnosti (M_n), tj. M_w/M_n menší než přibližně 6, vhodnější kopolymery mají tento poměr menší než 4, ještě vhodnější menší než přibližně 2,5 a nejvhodnější menší než asi 2. Bromovaný kopolymer izoolefinu a para-alkylstyrenu vzniklý při polymeraci těchto jednotlivých monomerů za určitých specifických polymerizačních podmínek nyní umožňují produkovat kopolymery, které obsahují přímý reakční produkt (t. j. v jejich takto polymerizované formě), a které mají neočekávaně homogenní uniformní distribuci jednotlivých složek. Tedy, využitím polymerizačních a bromačních procedur uvedených zde dále mohou být připraveny kopolymery vhodné

pro realizaci tohoto vynálezu. Tyto kopolymery, jak bylo určeno gelovou permeační chromatografií (GPC), vykazují úzké distribuce molekulových hmotností a skutečně homogenní distribuci složek nebo složkovou uniformitu v úplném rozsahu z nich vzniklých umělých hmot. Nejméně asi 95 hmotnostních % kopolymerního produktu má obsah para-alkylstyrenu přibližně do 10 hmotnostních % a vhodněji přibližně do 7 hmotnostních % z průměrného obsahu para-alkylstyrenu v celé hmotě, a přednostně nejméně zhruba 97 hmotnostních % kopolymerního produktu má obsah para-alkylstyrenu do zhruba 10 hmotnostních % a vhodněji do 7 hmotnostních % průměrného obsahu para-alkylstyrenu v celé umělé hmotě. Tato skutečně homogenní kompozitní uniformita tedy zvláště souvisí s mezikompozitní distribucí. To znamená u specifikovaných kopolymerů, protože mezi každou vybranou frakcí o určité molekulové hmotnosti bude procentuální zastoupení v ní nebo poměr para-alkylstyrenu ku izoolefinu v zásadě stejný ve způsobu udaném dále.

Navíc, protože relativní reaktivita izoolefinu, jako je izobutylen, s para-alkylstyrenem se velmi blíží jedné, distribuce složek těchto kopolymerů bude tedy značně homogenní. To znamená, že tyto kopolymery jsou zásadně kopolymery nahodilými a v jakémkoli jednotlivém polymerním řetězci budou para-alkylstyrenové a izoolefinové jednotky zásadně náhodně rozloženy v rámci tohoto řetězce.

Kopolymery obsahující halogen, vhodné pro realizaci tohoto vynálezu mají, skutečně homogenní distribuci složek a obsahují para-alkylstyrenovou část reprezentovanou vzorcem:



kde R a R¹ jsou nezávisle vybrané ze skupiny sestávající z vodíku, alkyly majícího přednostně od 1 do 5 uhlíkových atomů, primárního halogenalkylu, sekundárního halogenalkylu majícího přednostně od 1 do 5 uhlíkových atomů, a jejich směsí a X je vybráno ze skupiny sestávající z chlóru, brómu a jejich směsí, jako jsou ty uvedené v Evropské patentové přihlášce 8930595.9 podané 26. 5. 1989 (zveřejnění č. 0344021 publikováno 29. 11. 1989).

K výrobě kopolymerů izomonoolefinu a para-alkylstyrenu mohou být použity různé metody, jak je popsáno ve zmíněné Evropské zveřejněné přihlášce. Je vhodné provádět polymeraci kontinuálně typickým postupem pro kontinuální polymeraci s využitím přepážkového reaktoru tankového typu vybaveného výkonnými míchacími prostředky, jako jsou turbomixer nebo vrtulové míchadlo, a průtahovou trubicí, vnějším chladicím pláštěm a vnitřními chladicími spirálami nebo jinými prostředky k odstranění polymeračního tepla, přívodními trubkami pro monomery, katalyzátory a rozpouštědla, teplotními čidly a přepadem pro tuhý odpad u upínacího válce nebo chladicího tanku. Reaktor je zbaven vzduchu a vlhkosti a naplněn suchým purifikovaným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel před zavedením monomerů a katalyzátorů.

Reaktory, které jsou obvykle používány k polymeraci butylkaučuku, jsou všeobecně vhodné k použití k polymerační reakci, při níž je žádoucí připravit para-alkylstyrenové kopolymery vhodné pro použití v postupu dle tohoto vynálezu. Polymerační teplota může být v rozsahu od asi -35°C do asi -100°C , lépe od asi -40°C do asi -97°C .

Postupy pro přípravu kopolymerů mohou být provedeny ve formě suspenze polymeru vytvořené v použitých rozpouštědlech nabo jako homogenní reakce v roztoku. Postup v suspenzi je však vhodnější, protože v tom případě v reaktoru vznikají směsi o nižší viskozitě a je možno dosáhnout koncentrace polymeru v suspenzi až 40 hmotnostních % polymeru.

Kopolymery izomonoolefinů a para-alkylstyrenu mohou být připraveny přimícháním izomonoolefinu a para-alkylstyrenu do kopolymerizačního reaktoru za kopolymerizačních podmínek v přítomnosti rozpouštědla a Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru.

Typické příklady rozpouštědel, která mohou být použita samostatně nebo ve směsi, jsou propan, butan, pentan, cyklopentan, hexan, toluen, heptan, izooktan atd., a různá halogenuhlovodíková rozpouštědla, která jsou zde zvláště výhodná, jako je methylenchlorid, chloroform, tetrachlórmetan, methylchlorid, přičemž zvláště výhodný je methylchlorid.

Důležitým prvkem v přípravě kopolymeru je vyloučení nečistot z polymerizačního reaktoru, protože totiž nečistoty, jsou-li přítomny, způsobují znehodnocení katalyzátoru nebo nadbytečný pokles molekulové hmotnosti komplexací s katalyzátorem nebo kopolymerací s izomonoolefiny nebo para-alkylstyrenem, což na oplátku zabrání tomu, aby účinně vznikal para-alkylstyrenový kopolymerní produkt užitečný při

realizaci tohoto vynálezu. Především tyto nečistoty zahrnují katalyzátorové jedy, jako např. vlhkost a podobné a jiné kopolymerovatelné monomery, jako např. meta-alkylstyreny a podobně. Tyto nečistoty by neměly mít přístup do reakčního systému.

K přípravě vhodných kopolymerů je vhodné, aby para-alkylstyren byl nejméně z 95 hmotnostních % čistý, vhodněji čistý z 97,5 hmotnostních % a nejvhodněji čistý z 99,5 hmotnostních % a aby izomonoolefin byl nejméně z 99,5 hmotnostních % čistý, vhodněji nejméně z 99,8 hmotnostních % čistý a aby použitá rozpouštědla byla nejméně z 99 hmotnostních % čistá a vhodněji nejméně z 99,8 hmotnostních % čistá.

Nejvhodnější katalytické Lewisovy kyseliny jsou ethylaluminiumdichlorid a vhodné směsi ethylaluminiumdichloridu s diethylaluminiumchloridem. Použité množství takových katalyzátorů bude záviset na požadované molekulové hmotnosti a na požadované hmotnostní distribuci produkovaného kopolymeru, avšak obecně bude v rozsahu od asi 20 ppm do 1 hmotnostních % a vhodněji od asi 0,01 do asi 0,2 hmotnostních %, vztaženo k celkovému množství monomeru, které má být polymerizováno.

Halogenace polymeru může být provedena v objemu reakční směsi (např. v tavenině) nebo buď v roztoku nebo v jemně dispergované suspenzi. Objemová halogenace může být provedena v extrudéru nebo jiném vnitřním mísiči vhodně upraveném pro zajišťování patřičného míchání a pro manipulaci s halogenem a korozivními vedlejšími reakčními produkty. Podrobnosti takových objemových halogenačních dějů jsou uvedeny i v U.S. patentu č. 4, 548, 995, který je zde uveden citací.

Vhodná rozpouštědla pro halogenaci v roztoku jsou ze skupiny uhlovodíků s nízkým bodem varu (C_4 až C_7) a halogenovaných uhlovodíků. Protože vysoký bod varu para-methylstyrenu způsobuje, že jeho odstranění konvenční destilací je nepraktické a protože je obtížné zabránit úplně halogenaci rozpouštědla, je velmi důležité tam, kde má halogenace probíhat v roztoku nebo v suspenzi, aby bylo zvoleno takové ředidlo, které se nebude halogenovat a aby byla koncentrace zbytkového para-methylstyrenu snížena na únosnou hladinu.

Mělo by být poznamenáno, že radikálová bromace k dosažení požadované brómbenzylové funkční skupiny té para-methylstyrenové jednotky vřetězené v kopolymeru, která je užitečná pro realizaci tohoto vynálezu, může být provedena vysoce specificky, přičemž nastává skoro výlučně substituce na para-methylové skupině. Vysoká specifita bromační reakce tak může být udržována v širokém rozsahu reakčních podmínek za předpokladu, že zabráníme faktorům, které by podporovaly iontový reakční mechanismus (t.j. polární ředidla, Friedel-Craftsovy katalyzátory atd.).

Tedy, roztoky vhodných para-methylstyrenových izobutylenových kopolymerů v uhlovodíkových rozpouštědlech, jako jsou pentan, hexan, heptan nebo cyklohexan, mohou být selektivně bromovány za použití světla, tepla nebo vybraných iniciátorů radikálové reakce (podle podmínek, t. j. musí být vybrán takový jednotlivý iniciátor radikálové reakce, který má vhodný poločas rozpadu pro ty určité použité teplotní podmínky, přičemž při vyšších halogenačních teplotách jsou obecně vhodnější delší poločasy rozpadu) jako promotorů radikálové halogenace k dosažení téměř výlučně žádoucích bróm-

benzylových funkčních skupin substitucí na para-methylové skupině a bez znatelného štěpení nebo síťování řetězců.

Tato reakce může být iniciována vytvořením atomu brómu, buď fotochemicky nebo termicky (s nebo bez využití senzitizerů) nebo může být použit takový radikálový iniciátor, který přednostně reaguje s molekulou brómu, spíše než ten, který reaguje bez rozlišení s atomy brómu nebo s rozpouštědlem nebo s polymerem (tj. odejmutím vodíku). Zmíněné senzitizery jsou takové fotochemické senzitizery, které budou samy absorbovat nízkoenergetické fotony a disociovat, čímž budou způsobovat disociaci brómu, včetně též látek, jako je jód. Je vhodné použít iniciátoru, který má poločas rozpadu mezi 0,5 a 2 500 minutami za požadovaných reakčních podmínek, vhodněji asi 10 až 300 minutami. Množství použitého iniciátoru se obvykle pohybuje mezi 0,02 až 1 % hmotnosti kopolymeru, raději mezi asi 0,02 až 0,3 %. Vhodnými iniciátory jsou bis-azosloučeniny, jako jsou azo-bis-izobutyronitril (AIBN), azo-bis-(2,4-dimethylvalero)nitril a podobně. Jiné radikálové iniciátory mohou být také použity, avšak je vhodnější použít radikálový iniciátor, který je relativně neúčinný při odnímání vodíku, takže reaguje přednostně s molekulami brómu za tvorby atomů brómu, spíše než s kopolymerem nebo rozpouštědlem za tvorby alkylových radikálů.

V těchto případech by totiž docházelo ke ztrátě molekulové hmotnosti výsledného kopolymeru a k podpoření nežádoucích reakcí, jako je síťování. Radikálová bromační reakce kopolymerů para-methylenstyrenu a izobutylenu může být za vhodných podmínek vysoce selektivní a skoro výlučně dává požadované brómbenzylové funkční skupiny. Skutečně jediná větší vedlejší reakce, která nastává, je disubstituce na

para-methylové skupině, čímž vznikají dibromderiváty, ale ani to nenastává do vyšší míry než do asi 60 % monosubstituovaných paramethylstyrylových jednotek v řetězci. Tedy jakékoli požadované množství brombenzylových funkčních skupin v monobromované formě může být zavedeno do výše udaných kopolymerů až do asi 60 molárních % para-methylstyrenového obsahu.

Je žádoucí, aby terminační reakce během bromace byly minimalizovány tak, aby dlouho probíhaly rychlé radikálové řetězové reakce a tak, aby do každé iniciace bylo zapojeno mnoho brombenzylů s minimem vedlejších reakcí vznikajících z terminace. Tedy je důležitá čistota systému a rovnovážné koncentrace radikálů musí být udržovány dostatečně nízké, aby zabránily rozsáhlé rekombinaci a možnému síťování. Reakce musí být také zastavena hned, jakmile je spotřebován bróm, aby nenastala pokračující tvorba radikálů s následnými sekundárními reakcemi (v nepřítomnosti brómu). Ukončení reakce může být dosaženo ochlazením, vypnutím zdroje světla, přidáním zředěného louhu, přidáním lapače radikálů nebo kombinacemi těchto prostředků.

Protože na každý mol brómu zreagovaného nebo substituo- vaného na para-methylstyrylové jednotce včleněné v řetězci je produkován 1 mol HBr, je také žádoucí neutralizovat nebo jiným způsobem odstraňovat tento HBr během reakce, nebo přinejmenším během odebírání polymeru, aby se zabránilo jeho reakci s HBr nebo katalyzování nežádoucích vedlejších reakcí. Taková neutralizace a odstranění HBr může být provedeno promýváním louhem po ukončení reakce, obvykle s použitím molárního nadbytku louhu vůči HBr. Nebo může být neutralizace provedena za pomoci kusové zásady (která je relativně ne-

reaktivní s brómem), jako je prášek uhličitanu vápenatého přítomný v dispergované formě během bromační reakce, aby adsorbovala HBr hned, jakmile se vytvoří. Odstranění HBr může být také dosaženo oddestilováním s inertním plynem (např. N_2) přednostně při zvýšených teplotách.

Bromované, ukončené a neutralizované para-methylstyrenové/izobutylenové kopolymery mohou být získány a finalizovány s využitím konvenčních prostředků s přidáním vhodných stabilizátorů, aby byly získány vysoce žádoucí a universálně funkční nasycené kopolymery.

V souhrnu je halogenace za účelem tvorby kopolymerů, užitečných jako složky umělé hmoty dle tohoto vynálezu, přednostně uskutečněna halogenací izobutylen-para-methylstyrenového kopolymeru brómem v roztoku normálního alkanu (např. hexanu nebo heptanu) s využitím bis-azo-iniciátoru, např. AIBN nebo VAZOR 52: 2,2'-azo-bis(2,4-dimethylpentanonitril), při asi 55 až 80° C po dobu od asi 4,5 min do asi 30 minut, následovanou zastavením louhem. Získaný polymer je promyt zásaditou vodou a směsí voda/izopropanol, oddělen, stabilizován a vysušen.

Protože v molekule je vytvořeno malé (jestli vůbec nějaké) množství terciárního brómbenzylu (jestliže je halogenačním činidlem bromační činidlo), bude téměř úplně vyloučena potenciální dehydrohalogenační reakce. Toto ústí v halogenový polymer se zlepšenou stabilitou potřebnou pro zpracování při vysokých teplotách vyžadovaných pro tavné míchání a zpracování s technickými pryskyřicemi.

Aromatická halogenalkylová skupina, např. halogenmethylová skupina, dovoluje provádět snadno síťování různými způsoby, např. buď přímo přes halogenmethylovou skupinu nebo

přeměnou v jiné funkční skupiny, které dovolují využití požadovaných síťovacích reakcí. Přímé síťování může být uskutečněno různými polyfunkčními nukleofilními reagenty, jako je amoniak, amin, polyaminy, dikarboxyláty kovů, dithioláty kovů, excitované oxidy kovů (t.j. ZnO a dithiokarbamáty) atd. Síťování může být způsobeno také polyalkylačními reakcemi. Aromatické halogenmethylové skupiny takto poskytují k využití široký výběr síťovacích reakcí, které jsou slučitelné s požadavky dynamické vulkanizace v tavné směsi s technickou pryskyřičnou složkou dle tohoto vynálezu.

V umělých hmotách dle tohoto vynálezu mohou být termoplastické technické pryskyřice přítomny vhodně v množství v rozsahu od asi 10 do 98 hmotnostních %, vhodněji od asi 20 do 95 hmotnostních %, elastomerní halogen-obsahující kopolymer izomonoolefinu a para-alkylstyrenu může být přítomen v množství v rozsahu od asi 2 do 90 hmotnostních %, raději od asi 5 do 80 hmotnostních %, vztaženo na směs polymerů.

Termín "směs polymerů" je zde užít k označení směsi jedné nebo více termoplastických technických pryskyřic, elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru a jakýchkoli jiných polymerů (elastomerů nebo neelastomerů), které mohou být složkou umělé hmoty. Do umělé hmoty podle tohoto vynálezu mohou být pojaty případně další elastomery a/nebo neelastomerní polymery.

Ohybový sečný modul termoplastických hmot může být v rozsahu od přibližně 100 kg/cm² po přibližně 400 000 kg/cm², přednostně raději od asi 200 kg/cm² po asi 100 000 kg/cm², měřeno dle ASTM D 790 při pnutí 1 %.

Vhodná termoplastická hmota dle vynálezu obsahuje polyamid, jako je třeba nylon.

Směs polymerů může představovat přibližně 25 až 98 hmotnostních % celkové umělé hmoty. Hmota dle tohoto vynálezu může kromě svých polymerních složek obsahovat plnidla a aditiva jako antioxidanty, stabilizátory, olejová maziva pro zpracování kaučuku (např. oleamidy), prostředky proti slepování, samozhášecí přísady, pigmenty, pojidla pro plnidla a jiné pomůcky pro zpracování, známé z oboru sloučenin kaučuku. Oxidy kovů, jako např. MgO , mohou být použity tak, aby působily jako kyselé akceptory. Pigmenty a plnidla mohou představovat až 30 % hmotnosti umělé hmoty, vztaženo k polymerním složkám s aditivy. Je lépe, když pigmenty a plnidla představují přibližně 1 až 30 % hmotnosti umělé hmoty, ještě vhodnější jsou zhruba 2 až 20 % hmotnosti celkové umělé hmoty.

Vhodnými plnidly jsou mastek, uhličitan vápenatý, skleněná vlákna, jíly, oxid křemičitý, saze a jejich směsi. Může být použit jakýkoliv typ sazí, jako jsou kanálové saze, retortové saze, termální saze, acetylenové saze, lampové saze a podobné. Oxid titaničitý, též považovaný za pigment, může poskytnout konečnému produktu bílou barvu.

Oleje pro zpracování kaučuku mají zvláštní ASTM označení, jež závisí na tom, jestli spadají do třídy parafinových, naftenických nebo aromatických technologických olejů. Typ použitého technologického oleje bude takový, jaký je zvykem používat ve spojení s kaučukovou složkou. Zkušený kaučukářský chemik pozná, který typ oleje má být použit u jednotlivých druhů kaučuku. Množství použitého technologického oleje je založeno na celkovém obsahu kaučuku a může být definováno jako hmotnostní poměr technologického oleje ke kaučuku v umělé hmotě. Tento poměr se může pohybovat od asi 0,3/1 po

asi 1,3/1, vhodněji 0,5/1 po asi 1,2/1, ještě vhodněji od asi 0,8/1 po asi 1,1/1. Mohou být také použity jiné než ropné oleje, jako např. oleje pocházející z uhelného dehtu a smrkového dehtu. Navíc s technologickými oleji pro zpracování kaučuku pocházejícími z ropy mohou být použity organické estery a další syntetická změkčovadla. Označení "technologický olej", jak je zde užito, znamená jak olej pocházející z ropy tak syntetické změkčovadlo.

Technologický olej může být obsažen v umělé hmotě k zajištění dobrých tokových vlastností hmoty. Množství použitého oleje bude záviset zčásti na množství směsi polymerů a použitého plnidla a též ve stejné míře na použitém typu vulkanizačního systému. Technologický olej, je-li obsažen, může obvykle představovat asi 30 hmotnostních % umělé hmoty. Mohou být použita větší množství technologického oleje, nedostatkem je redukováná fyzikální síla.

V umělé hmotě dle tohoto vynálezu mohou být použita antioxidační činidla, aby se dále zlepšily vlastnosti při stárnutí složky, sestávající z elastomerních kopolymerů dle tohoto vynálezu, a aby se ochránily technické pryskyřice. Použití jednotlivých antioxidant bude záviset na použitých kaučucích a plastech, přičemž může být požadován více než jeden typ. Jejich správná selekce závisí na zkušenosti kaučukářského chemika. Antioxidační činidla budou obecně spadat do třídy chemických protektiv nebo fyzikálních ochranných látek. Fyzikální ochranné látky jsou použity tam, kde má nastávat malý pohyb v součástce, která má být vyrobena z umělé hmoty. Jsou to obvykle voskovité materiály, které zušlechťují povrch kaučukové součástky a tvoří ochranný plášť nebo chrání tuto součástku před kyslíkem, ozonem atd.

Chemická protektiva obvykle spadájí do tří skupin: sekundární aminy, fenolické látky a fosfity. Pro ilustraci - vybrané nevyčerpávající příklady typů antioxidačních látek vhodných při realizaci tohoto vynálezu jsou blokované fenoly, aminofenoly, hydrochinony, alkyldiaminy, produkty kondenzace aminů atd. Nevyčerpávající příklady těchto a jiných typů antioxidačních činidel jsou styrenovaný fenol, 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylfenol), 2,6-di-tert-butyl-o-dimethylamino-p-kresol, hydrochinonmonobenzyloether, oktylovaný difenylamin, fenyl-beta-naftylamin, N,N'-difenylethyldiamin, aldol-alfa-naftylamin, N,N'-difenyl-p-fenylendiamin atd. Fyzikální antioxidační činidla zahrnují směsné ropné vosky a mikrokryсталické vosky.

V rozsahu tohoto vynálezu je inkorporovat nevulkanizovaný kaučuk v kombinaci s dynamicky vulkanizovaným kaučukem do umělé hmoty. To může být uskutečněno buď výběrem nevulkanizovaného kaučuku, kaučuku, který se nedá vulkanizovat vulkanizačním činidlem použitým k vulkanizaci elastomerní halogenované kopolymerní složky dle tohoto vynálezu, která by měla být dynamicky vulkanizována, a nebo přidáním kaučuku, který je vulkanizovatelný vulkanizačním činidlem použitým k vulkanizaci elastomerní halogenované kopolymerní složky dle tohoto vynálezu. Například, když je elastomerní halogenovaná složka dle tohoto vynálezu vulkanizována vulkanizačním systémem, který obsahuje oxid zinečnatý, může být přítomen kterýkoliv jiný kaučuk, který vyžaduje ke své vulkanizaci jiné vulkanizační činidlo nebo který není vulkanizovatelný. Takovými kaučuky jsou ethylen-propylenové polymery (EPM), ethylen-propylen-dienové polymery (EPDM), polyizobutylene, přírodní kaučuk atd. Další možností je, že DVA může

být připraveno nejdříve z pryskyřice a vulkanizovatelného elastomeru dynamickou vulkanizací a potom může být přimíchán do DVA nevulkanizovaný kaučuk při teplotě nad bodem tání termoplastické pryskyřice. U provedení, ve kterém je nevulkanizovaný kaučuk zaveden do dynamicky vulkanizované hmoty, může být nevulkanizovaný kaučuk přítomen v množství od nadnulového po asi 25 hmotnostních %, přednostně od asi 5 po asi 20 hmotnostních % celkového obsahu kaučuku (t. j. elastomeru) v umělé hmotě.

Jestliže je požadováno připravit vulkanizovanou umělou hmotu, může být použit k vulkanizaci přinejmenším elastomerního halogenovaného kopolymeru izomonoolefinu C_4-C_7 a para-alkylstyrenu jakýkoli konvenční vulkanizační systém, který je schopen vulkanizovat nasycené halogenované polymery, s výjimkou peroxidových vulkanizačních činidel, která jsou specificky vyloučena z realizace tohoto vynálezu, jestliže termoplastické technické pryskyřice zvolené jako komponenty jsou takové, že peroxid by způsobil, že tyto termoplastické pryskyřice by se vzájemně síťovaly. Dále by měla být vyloučena z použitého vulkanizačního systému jakákoli vulkanizační činidla, která by způsobovala, že jednotlivá použitá technická pryskyřice by se síťovala za technologických podmínek, které by byly použity k přípravě dynamicky vulkanizované směsi.

Vulkanizační směsi, které jsou vhodné pro elastomerní halogenovanou kopolymerní složku dle tohoto vynálezu, obsahují oxid zinečnatý v kombinaci se stearátem zinečnatým nebo stearovou kyselinou a případně jeden nebo více z následujících akceleratorů nebo vulkanizačních činidel: Permalux (di-ortho-tolylguanidinová sůl dikatecholborátu), HVA-2

(di-ortho-tolylguanidinová sůl dikatecholborátu), HVA-2 (m-fenylene-bis-maleinimid), Zisnet (2,4,6-trimerkapto-5-triazin), ZEDDC (diethyldithiokarbamat zinečnatý) a jiné dithiokarbamáty, Tetron A (dipenta-methylen-thiuramhexasulfid), Vultac-5 (alkylovaný fenyl-disulfid), SP 1045 (fenolformaldehydová pryskyřice), SP 1056 (bromovaná alkylfenolformaldehydová pryskyřice), DPPD (difenylendiamin), kyselina salicylová (o-hydroxybenzoová kyselina), dřevní kalafuna (abietová kyselina) a TMTDS (tetramethylthiuramdisulfid) v kombinaci se sírou.

Vulkanizace je vedena za takových podmínek, aby byl halogenovaný elastomerní kopolymer vulkanizován přinejmenším částečně, přednostně však zcela.

Při realizaci tohoto vynálezu jsou technické pryskyřice, elastomerní kopolymer a případně další polymery smíchány při teplotě dostačující k měknutí pryskyřice nebo běžněji při teplotě nad jejím bodem tání, když je pryskyřice při pokojové teplotě krystalická. Jestliže má být směs dynamicky vulkanizována, je přidáno vulkanizační činidlo nebo činidla poté, co pryskyřice a další polymery byly důkladně smíchány. Zahřívání a mastikace při vulkanizačních teplotách obvykle odpovídají úplné vulkanizaci za asi 0,5 až asi 10 minut. Doba vulkanizace může být zkrácena zvýšením vulkanizační teploty. Vhodný rozsah vulkanizačních teplot je přibližně od bodu tání pryskyřičné matrice po asi 300° C, obvykleji může být teplota v rozsahu od asi bodu tání matrixové pryskyřice po přibližně 275° C. Přednostně je vulkanizace prováděna při teplotě v rozsahu od asi teploty tání směsi polymerů po teplotu asi o 20° C vyšší než je teplota měknutí nebo tání pryskyřičné matrice.

Je vhodné pokračovat v míchání, až je dokončena vulkanizace do požadované míry. Jestliže se připustí, aby vulkanizace pokračovala poté, co bylo ukončeno míchání, může se stát umělá hmota jako termoplast znovu nezpracovatelnou. Dynamická vulkanizace může ovšem být provedena po etapách. Např. vulkanizace může být zahájena v extrudéru s dvojitým šnekem a kuličky (pelety) vytvořené z DVA materiálu za použití podvodního peletizéru zastaví vulkanizaci dříve než je skončena.

Za podmínek dynamické vulkanizace může být vulkanizace dokončena později. Zkušební pracovníci v tomto oboru posoudí vhodná množství, typy vulkanizačních činidel a míru vyžadované doby míchání k provedení vulkanizace kaučuku. Tam, kde je to nutné, může být kaučuk vulkanizován sám různými množstvími vulkanizačního činidla, aby se určil optimální vulkanizační systém a vhodné vulkanizační podmínky k dosažení plné vulkanizace.

Dává se přednost tomu, aby všechny složky byly přítomny ve směsi před provedením dynamické vulkanizace dle tohoto vynálezu, ale není to nutná podmínka. Např. v jednom provedení může elastomer určený k vulkanizaci být dynamicky vulkanizován v přítomnosti části nebo veškeré technické pryskyřice. Tato směs je potom přidána k další technické pryskyřici. Podobně není nutné přidat všechna plnidla a olej před dynamickou vulkanizací. Část nebo celé množství aditiv, plnidel a oleje může být dodáno během nebo po ukončení vulkanizace. Jisté ingredience, jako stabilizátory a technologické přísady, působí účinněji, když jsou dodány po vulkanizaci.

Termín "kaučuk" je zde užit zaměnitelně s termínem "elastomer".

Termín "plně vulkanizován", jak je užit zde s ohledem na složky dynamicky vulkanizovaného kaučuku dle tohoto vynálezu, znamená, že kaučukové složky určené k vulkanizaci byly vulkanizovány do stavu, ve kterém fyzikální vlastnosti kaučuku jsou vyvinuty tak, že udělují tomu kaučuku elastomerní vlastnosti zpravidla spojované s kaučuky v jejich konvenčním vulkanizovaném stavu. Stupeň vulkanizace vulkanizovaného kaučuku může být popsán pomocí obsahu gelu nebo naopak extraktovatelných složek. Nebo může být stupeň vulkanizace vyjádřen pomocí hustoty síťování.

Tam, kde je vhodným měřením stavu vulkanizace stanovení extraktovatelných složek, jsou produkovány zlepšené termoplastické elastomerní hmoty vulkanizací vulkanizovatelných kaučukových složek směsí do té míry, že neobsahují více než asi 4 hmotnostní % vulkanizovatelných kaučukových složek, extrahovatelných při pokojové teplotě rozpouštědlem, které rozpouští kaučuky, které jsou určeny k vulkanizaci, a vhodněji do té míry, že hmota obsahuje méně než 2 hmotnostní % extrahovatelného podílu. Obecně, čím je méně extrahovatelných látek z vulkanizovaných kaučukových složek, tím lepší jsou vlastnosti, a ještě vhodnější jsou hmoty neobsahující v podstatě žádný extrahovatelný kaučuk z vulkanizované kaučukové fáze (méně než 0,5 hmotnostních %). Obsah gelu uvedený jako % gelu je stanoven postupem, který se skládá z určení množství nerozpustného polymeru namáčením vzorku po 48 hodin v organickém rozpouštědle při pokojové teplotě, vážením suchého zbytku a provedením vhodných korekcí založených

na znalosti umělé hmoty. Tedy, upravené počáteční a konečné hmotnosti jsou získány odečtením hmotností rozpustných komponent od počáteční hmotnosti - rozumí se rozpustných komponent jiných než kaučuk, který má být vulkanizován, jako jsou např. nastavovací oleje, plasticizéry a složky hmoty, které jsou rozpustné v organických rozpouštědlech a taktéž jakékoli kaučukové složky, jsou-li přítomny, z DVA, která není určena k vulkanizaci. Jakékoli nerozpustné pigmenty, plnidla atd. jsou odečteny jak od počáteční tak od konečné hmotnosti.

K využití hustoty síťování jako míry stavu vulkanizace, která charakterizuje vylepšené termoplastické elastomerní hmoty, jsou směsi vulkanizovány do té míry, která odpovídá vulkanizování téhož kaučuku jak ve směsi staticky vulkanizované pod tlakem v lisovací formě s takovými množstvími týchž vulkanizačních činidel, tak ve směsi a za takových podmínek časových a teplotních, aby dávala efektivní hustotu síťování větší než přibližně 3×10^{-5} molů na mililitr kaučuku a přednostněji větší než asi 5×10^{-5} nebo ještě vhodněji 1×10^{-4} molů na mililitr kaučuku. Směs je potom dynamicky vulkanizována za podobných podmínek se stejným množstvím vulkanizačního činidla, vztaženo k obsahu kaučuku ve směsi, jak bylo požadováno pro samotný kaučuk. Stanovená hustota síťování takto může být považována za měření množství vulkanizace, která poskytuje zlepšené termoplasty. Avšak ze skutečnosti, že množství vulkanizačního činidla je vztaženo k obsahu kaučuku ve směsi a je to takové množství, které dává samotnému kaučuku prve uvedenou hustotu síťování, by se nemělo předpokládat, že vulkanizační činidlo nereaguje s pryskyřicí nebo že nenastává reakce mezi pryskyřicí a kau-

čukem. Může docházet k velmi významným reakcím, avšak v omezené míře. Ale předpoklad, že hustota síťování určená, jak je popsáno, poskytuje užitečnou aproximaci hustoty síťování termoplastických elastomerních hmot, je konzistentní s termoplastickými vlastnostmi a se skutečností, že velký podíl pryskyřice může být odstraněn z hmoty extrakcí rozpouštědlem při vysoké teplotě, přičemž je použito rozpouštědlo vhodné pro použitou pryskyřici.

Hustota síťování kaučuku je určena rovnovážným botnáním v rozpouštědle s využitím Flory-Rehnerovy rovnice, jak je ukázáno v J. Rubber Chem. and Tech. 30, str. 929. Vhodné Hugginsovy parametry rozpustnosti pro dvojice kaučuk-rozpouštědlo použité ve výpočtu byly získány z přehledného referátu Sheehana a Bisia, J. Rubber Chem. and Tech. 39, 149. Jestliže obsah gelu extrahovaného z vulkanizovaného kaučuku je nízký, je nutné použít Buecheho korekci, v níž člen "v" je vynásoben podílem gelu (% gelu/100). Hustota síťování je poloviční účinná hustota řetězcové sítě "v" určené v nepřítomnosti pryskyřice. Hustota síťování vulkanizovaných směsí bude tedy zde chápána jako týkající se hodnoty určené u téhož kaučuku jako ve směsi popsaným způsobem. Nicméně u vhodnějších umělých hmot se setkáváme s oběma dříve uvedenými typy měření stavu vulkanizace, totiž s určením hustoty síťování a s % extrahovatelného kaučuku.

Vhodná umělá hmota dle tohoto vynálezu obsahuje nylon jako termoplastickou technickou pryskyřici a bromovaný kopolymer izobutylenu a para-methylstyrenu.

Příklady provedení

Následující příklady jsou uvedeny pro ilustraci tohoto vynálezu. Všechny podíly a procentuální množství zde jsou hmotnostní, pokud není specificky stanoveno jinak.

Příklad 1

Umělé hmoty připravené podle tohoto vynálezu a srovnávací umělé hmoty, jak jsou popsány v tabulkách I až V, byly smíchány v třílibrovém mixeru v 10 - 15 ti minutovém cyklu. Hmoty byly dynamicky vulkanizovány během takového cyklu prodloužením míchání o asi 5 minut po přidání vulkanizačního činidla a vypuštěním nebo odebráním při zvýšené teplotě přibližně 375 až 450° F (přibližně 190 až 232° C).

Elastomer(y), polyamidová pryskyřice (nylon), stabilizátor, minerální plnidlo a technologické pomocné přísady byly vpraveny a míchány vysokou rychlostí až do zkapalnění. Teplota byla dovedena na asi 30° F nad bod tání polyamidové pryskyřice a pak byl přidán po částech olej. Poté byla přidána vulkanizační činidla a byly pozorovány společné proudové a točivé rázy, v míchání se pokračovalo 5 minut, aby byla ukončena vulkanizace a distribuce vulkanizovaného elastomeru. Rychlost rotoru byla vhodně upravena pro udržení požadovaného teplotního rozsahu pro tuto várku. Pak byly přidány všechny zbývající podíly oleje a hmota byla vypuštěna z mixeru.

Tabulka II ukazuje srovnání mezi nylonovými pryskyřicemi DVA, připravenými za použití ethylenpropylenového elastomeru, maleinanhydridu, roubovaného ethylenpropylenového elastomeru a bromovaného kopolymeru izobutylenu a para-methylstyrenu, zde označeného Copolymer T. DVA při-

pravené s využitím Copolymeru T, to jest hmota C, která byla hmotou připravenou podle tohoto vynálezu, měla vyšší Vicatovy teploty měknutí a vyšší rezistenci vůči stlačení při vyšších teplotách. Tabulka IV ukazuje vlastnosti dalších hmot z nylonu a DVA. Všechny hmoty mají vysoké Vicatovy teploty měknutí.

Tabulka V ukazuje dynamicky vulkanizované hmoty připravené s použitím nylonových pryskyřic s vyšším bodem tání. Brómbutylový elastomer DVA byl použit jako kontrola. DVA obsahující bromované kopolymery dle tohoto vynálezu, t. j. Copolymer T nebo Copolymer Y, měly zvýšenou pevnost v tahu, vyšší tažnost, vyšší Vicatovy teploty měknutí a zlepšené vlastnosti při kompresi za zvýšených teplot. Byly také mnohem více gumovité a praskavé než kontrolní vzorky a nevznikly v nich dutinky, které způsobují zbělání povrchu při natáhování.

Tabulka III ukazuje charakteristiky bromovaných IB-PMS kopolymerů, to jest bromovaných kopolymerů izobutylenu a para-methylstyrenu.

Příklad 2

Tabulka II ukazuje srovnávací hmotu a DVA hmotu dle tohoto vynálezu, obsahující Copolymer Z, připravený za použití styrenu a akrylonitrilu jakožto matrixové pryskyřice v DVA. Hmoty byly připraveny podobným způsobem jak je uvedeno v příkladu 1. Copolymer Z, obsahující DVA, vykazuje zlepšenou pevnost v tahu, prodlužovatelnost, pevnost při trhání a Vicatovy teploty měknutí ve srovnání s odpovídajícími kontrolními brómbutylovými DVA (hmota K).

Hmoty v souladu s tímto vynálezem a srovnávací hmoty, jak jsou popsány v tabulkách VIII až XII, byly smíchány

v 0,8 palcovém extrudéru Welding Engineers s dvojitým šnekem a s počítačem otáček vybaveném vláknovou formou při výpusti z extrudéru. Vytlačovaná vlákna byla pak ochlazená ve vodní lázni, předtím než byla upravena peletizérem na kuličky (pelety) o velikosti přibližně $1/8$, krát $1/8$. Všechny technické pryskyřice byly sušeny za podmínek sušení doporučených postupy podle tohoto vynálezu. Všechny peletizované hmoty byly sušeny při 150° F ve vakuu po nejméně 4 hodiny, aby byla odstraněna povrchová vlhkost předtím, než je hmota tvarována do různých testovacích vzorků na patnáctitunovém vstřikovacím Boyově tvarovacím stroji. V pokusech, kde šlo o výrobu vulkanizovaných směsí, byla nejdříve připravena nevulkanizovaná směs a teprve po vlastním sušení kvůli odstranění povrchové vlhkosti, byla směs nevulkanizovaných kuliček a přídatná činidla reextrudována pomocí extrudéru Welding Engineers, čímž byly připraveny hotové pelety.

Příklad 3

Tabulka VIII uvádí vulkanizované a nevulkanizované směsi Copolymeru A s polyetheramidovým blokovým kopolymerem (Pebax 5533 SA). Obě hmoty dávají extrémně měkké a houževnaté materiály, jak ukazuje jejich nízký ohybový modul a značné elongační schopnosti. Vulkanizovaná verze vykazovala zlepšení nad nevulkanizovaným materiálem při Izodově zkoušce vrubové houževnatosti.

Příklad 4

Tabulka IX uvádí 50/50 směsí Copolymeru A s kopolyethersterovým kopolymerem (Riteflex 555 HS), obojí nevulkanizované i vulkanizované. Fyzikální vlastnosti obou materiálů byly v podstatě stejné s výjimkou toho, že u vulkanizované směsi bylo pozorováno snížení ohybového modulu.

Příklad 5

Tabulka X uvádí srovnání vulkanizovaných a nevulkanizovaných směsí 70/30 polybutylentereftalátu s kopolymerem A. U vulkanizované směsi bylo pozorováno zlepšení elongačních schopností a snížení tuhosti, ačkoliv obě směsi měly vynikající vrubovou houževnatost při nízké teplotě.

Příklad 6

Tabulka XI uvádí taveninu dvou technických pryskyřic s bromovanými kopolymery izobutylenu a para-methylstyrenu. Těmi dvěma vybranými technickými pryskyřicemi byly polybutylentereftalát a kopolyetheresterový kopolymer s použitím kopolymeru A jakožto směšovacího činidla. Vulkanizovaná verze byla měkčí a pevnější hmotou v porovnání s nevulkanizovanou hmotou, jak ukazuje snížení ohybového modulu a zlepšení elongačních vlastností.

Příklad 7

Tabulka XII uvádí tři hmoty obsahující polyamid 6 a Copolymer B v množství postupně 20, 30 a 40 procent. Všechny tři směsi vykazovaly vynikající mechanické vlastnosti.

V těchto příkladech jsou hmoty C, D, E, F, H, I, J, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V a W hmotami připravenými v souladu s tímto vynálezem. Zkratky a/nebo obchodní značky použité pro měření vlastností jsou uvedeny v tabulce XIV.

Tabulka I

Umělá hmota	A	B	C
Ethylenpropylenový elastomer - VISTALON 3708	39,3	-	-
Ethylenpropylenový elastomer - VISTALON 3708 - 0,2 % maleovaný	-	39,3	-
Copolymer T	-	-	39,3
Rilsan BMNO	17,3	17,3	17,3
Sunpar 150 Oil	29,0	29,0	29,0
Nucap 190 Clay	10,0	10,0	10,0
Titanox 2071	1,0	1,0	1,0
Sunolite 127 Wax	1,4	1,4	-
Stearová kyselina (s polymerem)	0,4	0,4	0,5
Irganox 1010	-	0	0,2
Irganox 1076	0,3	0,3	-
Ultranox 626	-	-	0,2
Chimassorb 944	-	-	0,2
Tinuvin 770	-	-	0,2
SP 1056 Resin	0,5	0,5	-
Protox 166, oxid zinečnatý	0,8	0,8	1,0
Stearová kyselina (s vulkanizací)	-	-	0,2
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	-	-	0,5
Stearát zinečnatý (konec vulkanizace)	-	-	0,5

Tabulka II

<u>Umělá hmota</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
<u>Zpracovatelnost</u>			
Pruhy na kaučukovém mlýně	ano	ano	ano
Spirálový tokový test			
- cm při 800 psi	11	12	10
<u>Fyzikální vlastnosti,</u> <u>vstříknuto, tvarováno</u>			
Tvrdost, vzpěra A, okamžitá	65	65	58
Pevnost v tahu, psi	620	620	420
Prodloužení, %	90	60	84
Směr při lomu, %	9	3	3
Děrovaná kostka B, lb/inch	130	120	62
<u>Vložené stlačení B</u>			
22 hod., @ 70C, %	74	71	37
22 hod., @ 100C, %	92	92	40
22 hod., @ 150C, %	-	-	49
Vicatova teplota měknutí, C (200 g hmotnost)	80	80	176
<u>Popis</u>	měkká, kaučukovitá, lámavá, pruhy na kaučukovém mlýně		

Tabulka III

<u>Umělá hmota</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Copolymer T	39,30	37,30	35,37
Rilsan BMNO	19,30	21,40	22,37
Sunpar 150 Oil	32,0	27,46	28,71
Sunpar 2280 Oil	-	-	5,00
Nucap 190 Clay	5,00	9,50	4,50
Titanox 2071	1,00	1,00	0,90
Irganox 1010	0,20	0,20	0,18
Ultranox 626	0,20	0,20	0,18
Chimassorb 944	0,20	0,20	0,18
Tinuvin 770	0,20	0,20	0,18
Stearová kyselina (s polymerem)	0,50	0,48	0,45
Protox 166, oxid zinečnatý	1,00	0,95	0,90
Diethyldithiokarbamát zinečnatý	0,50	0,48	0,45
Stearová kyselina(s vulkanizací)	0,20	0,20	0,18
Stearát zinečnatý(konec vulkanizace)	0,50	0,48	0,45

Tabulka IV

<u>Umělá hmota</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
<u>Zpracovatelnost</u>			
Pruhy na kaučukovém mlýně	ano	ano	ano
Spirálový tokový test - cm při 800 psi	12	6	9
<u>Fyzikální vlastnosti, tvarovaný nástřik</u>			
Tvrdost - vzpěra A, 5 sec.	65	62	70
Pevnost v tahu, psi	535	626	773
Prodloužení, %	84	58	97
Děrovaná kostka B, 1b/inch	70	-	-
Děrovaná kostka C, 1b/inch	-	130	108
<u>Vložené stlačení</u>			
22 hod., @ 70C, %	42	66	65
22 hod., @ 100C, %	39	-	-
22 hod., @ 150C, %	56	-	-
Vicatova teplota měknutí, C (200 g hmotnost)	174	181	180
<u>Popis</u>	měkká, kaučukovitá, lámavá, pruhy na kaučukovém mlýně		

Tabulka V

<u>Umělá hmota</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
Bromobutyl 2244	45	-	-	-
Copolymer T	-	45	-	45
Copolymer Y	-	-	45	-
Capron 8209F	30	30	30	30
Sunpar 150 Oil	15	15	15	-
Paraplex G 52 (1)	-	-	-	15
Omyacarb UFT	-	7	7	7
Maglite D	0,5	-	-	-
Irganox 1010	0,2	0,2	0,2	0,2
Chimassorb 944	0,2	0,2	0,2	0,2
Tinuvin 770	0,2	0,2	0,2	0,2

Vulkanizační činidla

Protox 169 oxid zinečnatý	5,0	1,1	1,1	1,1
Stearová kyselina	0,5	0,2	0,2	0,2
ZDEDK	1	0,6	0,6	0,6

Konec vulkanizace

Stearát zinečnatý	-	0,5	0,5	0,5
-------------------	---	-----	-----	-----

Povrch bělavý ---kaučukovitý, lámavý -
 ---- pruhy na kaučukovém mlýně -----

Fyzikální vlastnosti

Tvrdost, vzpěra A (2)	80/77	89/88	88/88	93/91
Tvrdost, vzpěra D (2)	13/8	25/21	21/19	-
100 % modul, psi	-	1389	1223	1300
Pevnost v tahu, psi	975	1505	1328	1811
Prodloužení, %	12	122	124	216
Děrovaná kostka C, lb/in	222	236	226	303
Vložený tah, % @ 100% prodloužení	-	21	24	29

(1) epoxidovaný sojový olej (C. P. Hall)
 (2) (okamžitá/ 5 sec.)

Tabulka V (pokračování)

<u>Umělá hmota</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
<u>Termální vlastnosti</u>				
Vložené napětí B, %				
22 hod. @ 100C	124	62	68	69
22 hod. @ 150C	131	88	79	112
Vicat (220 g), C	163	218	217	>230
(1000 g), C	-	-	-	174
<u>Tok</u>				
Spirální tok, cm	20	7	11	neměř.

Tabulka VI

<u>Umělá hmota</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Exxon Bromobutyl 2244	45	-
Copolymer Z	-	45
Lustran SAN 31	30	30
Sunpar 150 Oil	15	15
Omyacarb UFT	-	7
Maglite D	0,5	0,2
Irganox 1010	0,2	0,2
Chimassorb 944	0,2	0,2
Tinuvin 770	0,2	0,2
<u>Vulkanizační činidla</u>		
Protox 169, oxid zinečnatý	5	1,1
Stearová kyselina	0,5	0,2
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	1	0,6
<u>Konec vulkanizace</u>		
Stearát zinečnatý	0	0,5
<u>Fyzikální vlastnosti</u>		
Tvrdost, vzpěra A (5 sec)	74	94
100% modul, psi	450	881
Pevnost v tahu, psi	500	883
Prodloužení, %	8	35
Děrovaná kostka C, ft-lb/in	106	170
<u>Termální vlastnosti</u>		
Vložené stlačení B, %		
22 hod. @ 150C	71	93
Vicat (200g), C	103	130
<u>Tok</u>		
Spirální tok, cm	15	7

Tabulka VII

Použité bromované isobutylene-para-methylstyrenové kopolymery

Polymer #	Hmotn. % (a)	Molár. % (b)	
	Bróm	Bromovaný PMS	MW (c)
Copolymer T	1,75	1,10	1 200 000
Copolymer Y	1,25	0,80	1 200 000
Copolymer Z	1,75	1,10	1 200 000
Copolymer A	1,65	1,0	280 000
Copolymer B	1,0	0,6	450 000

Poznámky

(a) Celkový bróm v polymeru stanovený x-ray fluorescencí

(b) Molár. % bromovaných para-methylstyrenových (PMS) jednotek stanovených nukleární magnetickou rezonancí (NMR)

(c) Viskozitní průměrná mol.hmotn. stanovená zředěným roztokem (DSV) diisobutylenu při 68F.

Tabulka VIII

<u>Umělá hmota</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Pebax 5533 SA	50	50
Copolymer A	50	50
Irganox B-215	0,2	0,2
<u>Vulkanizační prostředky</u>		
Oxid zinečnatý (Protox 169)	--	0,35
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	--	0,35
Stearová kyselina	--	0,6
<u>Fyzikální vlastnosti</u>		
Tah při lomu, psi	1500	1200
Prodloužení při lomu	450	440
Ohybový modul ⁽¹⁾ , kpsi	7,1	4,1
Vrubový Izod - 1/4", ft-lb/in		
- 30° C	1	6
- 40° C	0,3	6

(1) Měřený ohybový modulus pro 100% Pebax 5533 SA je 29 kpsi

Tabulka IX

<u>Umělá hmota</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
Riteflex 555 HS	50	50
Copolymer A	50	50
Irganox B-215	0,2	0,2
<u>Vulkanizační činidla</u>		
Oxid zinečnatý (Protox 169)	--	0,35
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	--	0,35
Kyselina stearová	--	0,6
<u>Fyzikální vlastnosti</u>		
Tah při lomu, psi	1000	1020
Prodloužení při lomu, %	460	380
Ohybový modul, kpsi ⁽¹⁾	5,9	4,2
Vrubový Izod-1/4", ft-lb/in		
23° C	2,8	3,2
- 30° C	1,6	1,1

(1) Měřený ohybový modul pro 100% Riteflex 555 HS je 25 kpsi; vrubový Izod při pokojové teplotě (23° C) je 7,0 ft-lb/in.

Tabulka X

<u>Umělá hmota</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>
Celanex 2002	70	70
Copolymer A	30	30
Irganox B-215	0,2	0,2
<u>Vulkanizační prostředky</u>		
Oxid zinečnatý (Protox 169)	--	0,2
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	--	0,2
Kyselina stearová	--	0,4
<u>Fyzikální vlastnosti⁽¹⁾</u>		
Tah při lomu, psi	3600	3000
Prodloužení při lomu, %	38	136
Ohybový modul, kpsi	161	125
Vrubový Izod-1/4", ft-lb/in		
-30° C	13	9,4
-40° C	9,5	3,1

-
- (1) Změřené vlastnosti 100% Celanexu 2002 jsou:
 Prodloužení max. - 150 %
 Ohybový modul - 370 kpsi
 Vrubový Izod-1/4",
 při pokojové tepl.- 0,9 ft-lb/in.

Tabulka XI

<u>Umělá hmota</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
Celanex 2002	60	60
Riteflex 555 HS	20	20
Copolymer A	20	20
Irganox B-215	0,2	0,2

Vulkanizační činidla

Oxid zinečnatý (Protox 169)	--	0,1
Diethyldithiokarbamat zinečnatý	--	0,1
Kyselina stearová	--	0,2

Fyzikální vlastnosti⁽¹⁾

Tah při lomu, psi	3200	3200
Prodloužení při lomu, %	18	110
Ohybový modul, kpsi	114	88
Vrubový Izod - 1/4", ft-lb/in		
- 30° C	6	6

(1) Viz poznámky pod čarou k tabulkám IX a X pro vysvětlivky k fyzikálním vlastnostem Celanexu 2002 a Riteflexu 555 HS.

Tabulka XII

<u>Umělá hmota</u>	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>
Capron 8209F	80	70	60
Copolymer	20	30	40
Irganox B-215	0,1	0,1	0,1

Fyzikální vlastnosti⁽¹⁾

Tah při lomu, psi	8400	6800	5200
Prodloužení při lomu, %	116	224	134
Ohybový modul, kpsi	268	208	175
Vrubový Izod-1/4", ft-lb/in ⁽²⁾			
23° C	21	22	21
0° C	17	21	21
- 10° C	3,4	20	21
- 20° C	2,6	4,8	17
- 30° C	1,7	2,6	3
- 40° C	1,6	1,6	1,8

(1) Suché jako tvarové vlastnosti

(2) Změřená vrubová Izodova rázová síla při pokojové teplotě (23° C) pro 100% Capron 8209F je 1,0 ft-lb/in.

Tabulka XIII

<u>Složka</u>	<u>Popis</u>
Ethyl Zimate R. T. Vanderbilt	diethyldithiokarbamat zinečnatý (ZDEDC)
Maglite D C. P. Hall Co.	oxid hořečnatý
Vistalon 3708 Exxon Chemical Co.	ethylenpropylendienový terpolymer, Mooneyova viskozita podle ASTM D1646, ML 1+4 při 125° C = 54+ - 5
Sunpar 150 Oil R. E. Carroll	parafinový olej, ASTM D2226 typ 104B
Sunpar 2280 Oil R. E. Carroll	parafinový olej, ASTM D 2226 Typ 104B
Sunolite 127 Wax Witco Chemical	směs ropných vosků
Irganox 1010 Ciba Geigy	tetrakis(methylen-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinnamát)methan
Irganox 1075 Ciba Geigy	thiodiethylen-bis-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyhydrocinnamát
Irganox B-215 Ciba Geigy	33/67 směs Irganoxu 1010 a Irgafosu 168
Irgafos 168 Ciba Geigy	tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit
Ultranox 626 Borg-Warner	bis(2,4-di-t-butylfenyl)penterythritol difosfit
Chimassorb 944 Ciba Geigy	N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny-1,6-hexandiamový polymer s 2,4,6-trimethyl-1,2-pentanaminem
Linuvin 770 Ciba Geigy	bis-2,2,7,6-tetramethyl-4-piperidylsebakát
SP 1056 Resin Schenectady Chemical	bromomethylovaná alkylfenol-formaldehdydová pryskyřice
Protox 166 New Jersey Zinc Co.	oxid zinečnatý
Protox 169 New Jersey Zinc Co.	oxid zinečnatý

Tabulka XIII(pokrač.)

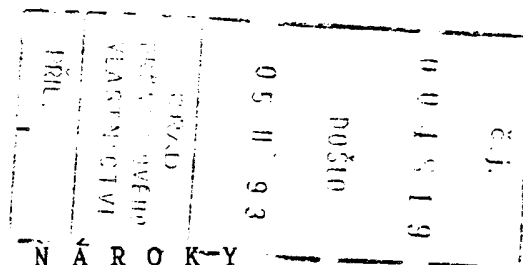
<u>Složka</u>	<u>Popis</u>
Titanox 2071 DuPont	Oxid titaničitý
Lustran SAN 31 Monsanto Co.	styrenakrylonitrilová prysky- řice
Omyacarb UFT Omya	uhličitan vápenatý, povrcho- vě pokryt
Capron 8209F Allied Signal	Polyamid 6
Rilsan BMNO Atochem Inc.	Polyamid 11
Pebax 5533 SA Atochem Inc.	Polyetheramidový blokový ko- polymer
Riteflex 555 HS Hoechst-Celanese	kopolyetheresterový kopoly- mer
Celanex 2002 Hoechst-Celanese	polybutylentereftalát

Tabulka XIV

<u>Test</u>	<u>Testovací metoda</u>
Vzpěra A, tvrdost, 5 sec	ASTM D2240
Pevnost v tahu, psi	ASTM D412
Směr při lomu, %	ASTM D412
Děrovaná kostka, lb/inch	ASTM D624
Děrovaná kostka, lb/inch	ASTM D624
Vložené stlačení, metoda B	ASTM D395
Vicatova teplota měknutí, ° C	ASTM D1525
Spirálový tok, (1) cm při 800 psi	viz pozn.
Ohybový modul, psi	ASTM D790
Vrubový Izodův ráz Ft-lb/inch	ASTM D256
Pevnost v tahu(2), psi	ASTM D638
Prodloužení(2), %	ASTM D638

(1) Spirálově toková metoda je provedena vstříknutím testované hmoty při vstříkové teplotě 220° C a tlaku 800 psi do spirálové formy obsahující dráhu polokruhového příčného průřezu o poloměru 0,3 cm a měřením délky dráhového podílu vyplněného hmotou.

(2) Pro příklady 3 až 7.



P A T E N T O V É N Á R O K - Y

1. Termoplastická umělá hmota obsahující polymerní směs z termoplastické technické pryskyřice a halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C_4 až C_7 a para-alkylstyrenu.
2. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že umělá hmota je ne-vulkanizovanou hmotou.
3. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že umělá hmota je vulkanizovanou hmotou.
4. Termoplastická umělá hmota podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vulkanizovaná umělá hmota je dynamicky vulkanizovanou hmotou.
5. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice je přítomna v množství pohybujícím se od přibližně 10 do 98 hmotnostních procent, a elastomerní halogen-obsahující kopolymer je přítomen v množství pohybujícím se od přibližně 2 do 90 hmotnostních procent, vztaženo na polymerní směs.
6. Termoplastická polymerní směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice je přítomna v množství pohybujícím se od přibližně 20 do 95 hmotnostních procent a elastomerní halogen-obsahující kopolymer je přítomen v množství pohybujícím se od přibližně 5 do 80 hmotnostních procent, vztaženo na polymerní směs.
7. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že

halogen-obsahující kopolymer je přítomen v umělé hmotě v podobě částeczek dispergovaných v technické pryskyřici.

8. Termoplastická umělá hmota podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer je přinejmenším částečně vulkanizován.

9. Termoplastická umělá hmota podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer je plně vulkanizován.

10. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice je vybrána ze skupiny sestávající z polyamidů, polyesterů, polykarbonátů, polysulfonů, polyacetalů, polylaktonů, akrylonitrilbutandienstyrenových pryskyřic, polyfenylenoxidu, polyfenylensulfidu, styrenakrylonitrilových pryskyřic, styrenmaleinového anhydridu, polyimidů, aromatických polyketonů a jejich směsí.

11. Termoplastická umělá hmota podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice obsahuje polyamid.

12. Termoplastická umělá hmota podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyamid je vybrán ze skupiny sestávající z nylonu 6, nylonu 6,6; nylonu 11 a jejich směsí.

13. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice je vybrána ze skupiny sestávající z polyetheramidového blokového kopolymeru, kopolyetheresterového kopolymeru, polybutylentereftalátu a jejich směsí.

14. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer obsahuje od přibližně 0,5 do přibližně 25 hmotnostních procent para-alkylstyrenu.

15. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer obsahuje od nadnulového množství do 10 hmotnostních procent řečeného halogenu.

16. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že halogen je vybrán ze skupiny sestávající z chlóru, brómu a jejich směsí.

17. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že halogen sestává z brómu, a v němž řečený bróm je chemicky vázán na para-alkylstyren.

18. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že izomonoolefin je izobutylem a para-alkylstyren je para-methylstyren.

19. Termoplastická hmota podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že dodatečně obsahuje nevulkanizovaný kaučuk.

20. Termoplastická hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že dodatečně obsahuje složku vybranou ze skupiny sestávající z plnidla, kaučukového slučovacího aditiva a jejich směsí.

21. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že dodatečně obsahuje složku vybranou ze skupiny sestávající z kaučukářských technologických olejů, plasticizérů a jejich směsí.

22. Termoplastická umělá hmota podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že hmota má sečný ohybový modul pohybu pohybující se od přibližně 100 do přibližně 400 000 kg/cm², měřeno podle ASTM D 790 při pnutí 1%.

23. Postup přípravy vulkanizované termoplastické hmoty, který obsahuje tyto kroky:

(a) smíchání termoplastické technické pryskyřice, nevulkanizovaného elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru izomonoolefinu C₄ až C₇ a para-alkylstyrenu a vulkanizačního činidla schopného vulkanizování elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru,

(b) mastikaci a tření směsi vzniklé z kroku (a) za vulkanizačních podmínek po dobu dostatečnou k tvorbě vulkanizované termoplastické pryskyřice.

24. Postup podle nároku 23, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že vulkanizovaná termoplastická hmota obsahuje zesíťované diskrétní částice elastomerního halogen-obsahujícího kopolymeru dispergované v termoplastické technické pryskyřici.

25. Postup podle nároku 23, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že vulkanizační podmínky zahrnují teplotu v rozmezí od přibližně bodu tání technické pryskyřice po přibližně 300° C.

26. Postup podle nároku 23, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice je vybrána ze skupiny sestávající z polyamidů, polyesterů, polykarbonátů, polysulfonů, polyacetalů, polylaktonů, akrylonitrilbutadienstyrenových pryskyřic, polyfenylenoxidu, polyfenylensulfidu, styrenakrylonitrilových pryskyřic, styrenmaleinového anhydridu, polyimidů, aromatických polyketonů a jejich směsí.

27. Postup podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m , že technická pryskyřice obsahuje polyamid.

28. Postup podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyamid je vybrán ze skupiny sestávající z nylonu 6, nylonu 6,6; nylonu 11 a jejich směsí.

29. Postup podle nároku 23, technická pryskyřice je vybrána ze skupiny sestávající z polyetherpolyamidového blokového kopolymeru, kopolyetheresterového kopolymeru, polybutylentereftalátu a jejich směsí.

30. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer obsahuje od přibližně 0,5 do 25 hmotnostních procent para-alkylstyrenu.

31. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastomerní halogen-obsahující kopolymer obsahuje od nadnulového množství po přibližně 10 hmotnostních procent halogenu.

32. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že halogen je vybrán ze skupiny sestávající z chlóru, brómu a jejich směsí.

33. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že halogen obsahuje bróm a v němž bróm je chemicky vázán k para-alkylstyrenu.

34. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že izomonoolefin je izobutylen a para-alkylstyren je para-methylstyren.

35. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že termoplastická umělá hmota obsahuje od přibližně 10 do přibližně 98 hmotnostních procent technické pryskyřice, a od přibližně 2 do 90 hmotnostních procent elastomerní-

ho halogen-obsahujícího kopolymeru, vztaženo na technickou pryskyřici plus elastomerní halogen-obsahující kopolymer.

36. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dodatekový kaučuk, který není vulkanizovatelný vulkanizačním činidlem, je přidán před krokem (b) nebo po kroku (b).

37. Postup podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dodatekový kaučuk, který je vulkanizovatelný vulkanizačním činidlem je přidán k vulkanizované hmotě poté, co vulkanizační činidlo bylo plně spotřebováno.