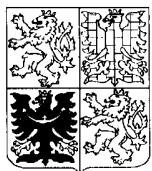


# PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 15.10.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 17.10.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/062305

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.01.2001  
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: PCT/US98/21699

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/20685

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1391

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. C1. <sup>7</sup>:

C 08 L 25/00

C 08 L 23/02

C 08 K 3/00

C 08 J 9/00

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI,  
US;

vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jednoho polymeru různého od polymeru (A).

(72) Původce:

Babinec Susan J., Midland, MI, US;  
Blanchard Mechelle A., Midland, MI, US;  
Guest Martin J., Lake Jackson, TX, US;  
Walther Brian W., Lake Jackson, TX, US;  
Chaudhary Bharat I., Pearland, TX, US;  
Barry Russell P., Gamshurst, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Směsi interpolymérů alfa-olefinových monomerů  
s jedním nebo více vinylovými nebo  
vinylidenovými aromatickými monomery**

(57) Anotace:

Polymerní směsi obsahují (A) 1 až 99,99 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jednoho v podstatě statistického interpolyméru, přičemž uvedený interpolymér: (1) obsahuje 0,5 až 65 molárních procent polymerních jednotek odvozených od: (a) alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, nebo (b) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru, nebo (c) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru; (2) obsahuje od 35 do 99,5 molárního procenta polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku; a (B) 0,01 až 99 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jedné vodivé přísady a/nebo alespoň jedné přísady s vysokou magnetickou permeabilitou; a (C) 0 až 98,99 hmotnostních procent,

Směsi interpolymérů  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery

### Oblast techniky

Předmětný vynález se týká směsí interpolymérů  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery smíchaných s jednou nebo více vodivými přísadami a případně jedním nebo více dalšími polymery.

### Dosavadní stav techniky

Třída materiálů zahrnující v podstatě statistické interpolymery  $\alpha$ -olefinu s vinylovým nebo vinylidenovým monomerm (včetně interpolymérů  $\alpha$ -olefinu s vinylovými aromatickými monomery) a způsob výroby takovýchto materiálů je známa a byla popsána ve zveřejněné přihlášce evropského patentu číslo EP 416815 A2.

Struktura, tepelné přeměny a mechanické vlastnosti v podstatě statistických interpolymérů ethylenů a styrenů obsahujících až 50 molárních procent styrenů byly popsány v článku Y. W. Cheung, M. J. Guest: *Proc. Antec '96*, 1634-1637). Bylo zjištěno, že teplota zesklňování uvedených interpolymérů je od -20 do +35 °C, a pokud jejich struktura zahrnuje více než 25 molárních procent styrenů, je jejich krystalinita neměřitelná, což znamená, že jsou amorfní.

Takové materiály jako jsou v podstatě statistické ethylenstyrenové interpolymery nabízejí široký rozsah struktur a vlastností materiálu, čímž je zároveň rozšířen rozsah jejich použití a mohou být použity například jako modifikátory asfaltu nebo jako činidla pro zajištění slučitelnosti směsí polyethylenu a polystyrenu (jak bylo popsáno v patentu Spojených států amerických číslo US 5460818). I když jsou tyto interpolymery využívány v jejich vlastní oblasti, stále se hledají možnosti zlepšení jejich použitelnosti v ostatních odvětvích průmyslu. Pro jejich dobrou využitelnost v některých oblastech je třeba žádoucím způsobem vylepšit vlastnosti těchto interpolymérů, jako například elektrickou vodivost a/nebo magnetickou permeabilitu.

Schopnost udělit materiálům elektrickou vodivost nebo magnetickou permeabilitu může být důležitým faktorem při celé řadě aplikací. Tak například pokud má materiál polovodivé vlastnosti (tj. jeho vodivost je od  $10^{-9}$  do  $10^{-2}$  siemens/centimetr), je jeho použití rozšířeno na takové výrobky, při jejichž výrobě se vyžaduje elektrostatické barvení, dále je možné je použít při výrobě a zasílání elektroniky, vodivých vláken pro antistatické koberce a oděvy, antistatické podlahové krytiny a také polovodivých fólií. Vyšší úroveň vodivosti je rovněž požadována například při použití materiálů při výrobě stíněných kabelů nebo znovu nastavitelných pojistek, při stínění elektromagnetické interference (EMI) a při přímém elektrolytickém pokovování plastů. Obecně je klíčovou otázkou při vodivostních modifikacích existujících materiálů zachování přijatelných vlastností původního materiálu a minimalizace množství

vodivého materiálu, které je potřeba, aby se materiál stal vodivým, což může být rovněž otázkou výrobních nákladů.

Magnetická permeabilita je žádoucím rysem při takových aplikacích jako je zeslabování elektromagnetického vlnění, tj. při stínění elektrického zařízení nebo elektrických obvodu v četných elektrických zařízeních před nežádoucími účinky elektromagnetické interference (EMI) přítomné v okolí. Stínění elektromagnetické interference (EMI) je důležité rovněž v samotných zdrojích elektromagnetické interference (EMI), ve kterých se vyskytuje elektromagnetická interference (EMI), tak jak to ukládají předpisy týkající se elektrických zařízení, jimiž se musí řídit jak státní, tak soukromá sféra.

#### Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery se stávají elektricky polovodivé (tj. jejich vodivost je od  $10^{-9}$  do  $10^{-2}$  siemens/centimetr) smícháním jejich taveniny nebo roztoku s malým množstvím vodivé přísady jako jsou vodivé saze. Bylo rovněž zjištěno, že uvedené interpolymery se stávají značně vodivými (tj. jejich vodivost je větší než 0,01 siemens/centimetr), pokud se do jejich struktury zahrne větší množství vodivých přísad.

Bylo rovněž zjištěno, že kombinace relativně malého množství interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery

a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery, vodivé přísady a dalšího polymeru může zvýšit vodivost této směsi ve srovnání s případy, kdy kromě toho, že se do směsi nepřidává žádný shora uvedený interpolymery, jsou zachovány všechny ostatní faktory jako je množství vodivé přísady a podmínky celého procesu.

Bylo rovněž zjištěno, že toto zvýšení je schopné zajistit vodivost na povrchu uvedené směsi za podmínek, které by jinak vedly k vytvoření nevodivého povrchu.

Konečně bylo zjištěno, že použitím dvou nebo více interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery, které se liší obsahem vinylového nebo vinylidenového monomeru je rovněž možné výrazně zvýšit vodivost jak na povrchu, tak v celém objemu takovéto směsi.

Podle dalšího aspektu tohoto vynálezu je možné smíchat interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery s přirozeně vodivými polymery (ICP), jako jsou některé vhodně obohacené polyaniliny, za vzniku, například při odlévání z roztoku, relativně opticky propustných fólií s antistatickými vlastnostmi. Zdá se, že některé vhodně obohacené polyaniliny (popsané například v souběžně

projednávané předběžné přihlášce vynálezu podané ve Spojených státech amerických dne 15. října 1997 pod názvem „Electrically-Conductive Polymers“ (Susan Babinec a spolupracovníci), která je zde uvedena jako odkazový materiál) jsou mísitelné s uvedenými interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery. Z uvedených směsí je možné vyrobit spíše čiré než zakalené nebo neprůhledné fólie, což je výsledek tak dobré mísitelnosti, že ani při pětisetnásobném zvětšení ve světelném mikroskopu není možné rozeznat jednotlivé částice. Takovéto skutečně průhledné fólie, které jsou polovodivé a neobsahují oddělené částice jsou velmi žádanými produkty, například pro antistatické výrobky používané při výrobě a přepravě elektroniky. Uvedená mísitelnost některých polyanilinů v interpolymerech  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery je rovněž důležitým rysem při různých způsobech výroby, jako je výroba vyfukovaných pěn a fólií, ve kterých hraje mikrostruktura rovněž důležitou roli.

V souhrnu je možné uvést, že předmětný vynález se týká polymerních materiálů zahrnujících

- (A) od 1 do 99,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jednoho v podstatě statistického interpolymery, přičemž uvedený interpolymery:

- (1) zahrnuje od 0,5 do 65 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
- (a) alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, nebo
  - (b) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru, nebo
  - (c) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru;
- (2) zahrnuje od 35 do 99,5 molárních procent polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku;
- (3) má číselně střední molekulovou hmotnost ( $M_n$ ) větší než 1000;
- (4) má index toku taveniny ( $I_2$ ) od 0,01 do 1000;
- (5) má distribuci molekulových hmotností vyjádřenou poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) od 1,5 do 20; a
- (B) od 99 do 0,01 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jedné nebo více vodivých přísad a/nebo jedné nebo více přísad s vysokou magnetickou permeabilitou; a
- (C) od 0 do 98,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jednoho nebo více polymerů lišících se od polymeru popsáného v bodu A.

### Stručný popis obrázků

Na obrázku 1 je znázorněn způsob stanovení povrchové vodivosti.

Na obrázku 2 je znázorněn způsob stanovení vodivosti jádra.

Veškeré odkazy na prvky nebo kovy patřící do určité skupiny se týkají periodické tabulky prvků vydané nakladatelstvím CRC Press, Inc. v roce 1989. Rovněž jakýkoli odkaz na skupinu nebo skupiny prvků se týká skupiny nebo skupin tak, jak jsou uspořádány v periodické tabulce prvků používající systém číslování skupin podle nomenklatury IUPAC.

Jakékoli číselné hodnoty citované v tomto popisu zahrnují všechny hodnoty od uvedené nižší do uvedené vyšší hodnoty zvětšující se vždy o jednu jednotku za předpokladu, že rozdíl mezi vyšší a nižší hodnotou je alespoň dvě. Tak například, pokud je uvedeno, že množství složky nebo hodnota proměnné, jako je například teplota, tlak, doba, je například od 1 do 90, výhodně od 20 do 80, výhodněji od 30 do 70, rozumí se, že tímto vymezením jsou výslovně zahrnuty hodnoty jako od 15 až 85, od 22 do 68, od 43 do 51, od 30 do 32 atd. Pro čísla menší než jedna se jednou jednotkou rozumí podle vhodnosti 0,0001, 0,001, 0,001 nebo 0,1. Uvedené příklady slouží pouze pro vysvětlení co se konkrétně rozumí uvedením rozsahu hodnot a při uvedení číselných hodnot ohraničených nižší a vyšší hodnotou je třeba v rámci tohoto popisu podobným způsobem považovat za výslovně uvedené všechny hodnoty ležící uvnitř takto vymezeného intervalu.

Pojmem „hydrokarbylová skupina“ nebo „hydrokarbyl“ se rozumí alifatická skupina, cykloalifatická skupina, aromatická skupina, arylovou skupinou substituovaná alifatická skupina, arylovou skupinou substituovaná cykloalifatická skupina, alifatickou skupinou substituovaná aromatická skupina nebo alifatickou skupinou substituovaná cykloalifatická skupina.

Pojmem „hydrokarbyloxylová skupina“ nebo „hydrokarbyloxy“ se rozumí hydrokarbylová skupina nebo hydrokarbyl vázaný k atomu uhlíku přes atom kyslíku.

Pojmem „kopolymer“ používaným v tomto popisu se rozumí polymer, při jehož výrobě byly použity alespoň dva různé monomery za tvorby daného kopolymeru.

Pojmem „interpolymer“ používaným v tomto popisu se rozumí polymer, při jehož výrobě byly použity alespoň dva různé monomery za tvorby daného interpolymeru. Tento pojem zahrnuje kopolymery, terpolymery atd.

Pojmem „v podstatě statistický“ používaným v tomto popisu ve spojení v podstatě statistický interpolymer zahrnující  $\alpha$ -olefin a jeden nebo více vinylových nebo vinylidenových aromatických monomerů a/nebo jeden nebo více stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylových nebo vinylidenových monomerů se rozumí, že uvedený interpolymer je možné popsat Bernoulliho statistickým modelem nebo Markovovým statistickým modelem prvního nebo druhého řádu tak, jak bylo popsáno v publikaci *Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method*, Academic Press New York, 1977, 71-78 (J. C. Randall). Výhodně tyto v podstatě statistické

interpolymery zahrnující  $\alpha$ -olefin a vinylový nebo vinylidenový aromatický monomer neobsahují více než 15 procent, vztaženo na celkové množství vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru v blocích o více než 3 jednotkách. Výhodněji nemůže být uvedený interpolymery charakterizován vysokým stupněm isotakticity nebo syndiotakticity. To znamená, že ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech takového v podstatě statistického interpolymery by oblast píků odpovídající methylenovým nebo methinovým atomům uhlíku hlavního řetězce, které představují buď sekvence mesomerního páru nebo sekvence racemického páru, neměla přesáhnout 75 procent celkové plochy píků odpovídajících methylenovým nebo methinovým atomům uhlíku hlavního řetězce.

V podstatě statistické ethylenvinyllové nebo vinylidenové interpolymery

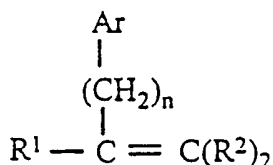
V podstatě statistická interpolymerní směs složek podle tohoto vynálezu zahrnuje interpolymery připravené polymerací jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery.

Jako příklad vhodných  $\alpha$ -olefinů je možné uvést  $\alpha$ -olefiny obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, výhodně od 2 do 12 atomů uhlíku, výhodněji od 2 do 8 atomů uhlíku. Skupina zvláště vhodných  $\alpha$ -olefinů zahrnuje ethylen, propylen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten. Uvedené  $\alpha$ -olefiny neobsahují aromatické skupiny. Výhodně se používá ethylen

v kombinaci s  $\alpha$ -olefinem obsahujícím 3 až 8 atomů uhlíku, výhodněji samotný ethylen.

Skupina dalších případně polymerovatelných ethylenově nenasycených monomerů zahrnuje norbornen a norboneny substituované alkylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo norboneny substituované arylovou skupinou obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, přičemž při jejich použití je možné vyrobit například ethylenstyrennorbonenový interpolymery.

Jako příklad vhodných vinylových nebo vinylidenových aromatických monomerů, které je možné používat pro výrobu interpolymery podle předmětného vynálezu, je možné uvést sloučeniny obecného vzorce



kde

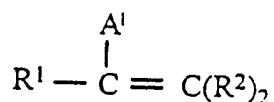
- $\text{R}^1$  je vybráno ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;
- $\text{R}^2$  jsou obě nezávisle vybrané ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;
- Ar je fenylová skupina nebo fenylová skupina substituovaná jedním až pěti substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atom halogenu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a

haloalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;  
a

n nabývá hodnot od 0 do 4, výhodně od 0 do 2, výhodněji 0.

Jako příklad vinylového aromatického monomeru je možné uvést styren, vinyltoluen,  $\alpha$ -methylstyren, terc. butylstyren, chlorstyren, včetně všech izomerů uvedených sloučenin. Skupina zvláště vhodných monomerů tohoto typu zahrnuje styren a deriváty substituované nižší alkylovou skupinou nebo atomem halogenu. Skupina výhodných monomerů zahrnuje styren,  $\alpha$ -methylstyren, deriváty styrenu substituované nižší alkylovou skupinou (tj. alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku) nebo fenylovou skupinou, jako jsou například ortho-, meta- a para-methylstyren, styreny s halogenovaným kruhem, para-vinyltoluen nebo směsi uvedených sloučenin. Výhodnějším aromatickým vinylovým monomerem je styren.

Pojmem „stericky bráněné alifatické nebo cykloalifatické vinylové nebo vinylidenové sloučeniny“ používaným v tomto popisu se rozumí adičně polymerovatelné vinylové nebo vinylidenové monomery obecného vzorce



kde

A<sup>1</sup> je stericky objemný alifatický nebo cykloalifatický substituent obsahující až 20 atomů uhlíku,

$R^1$  je vybráno ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;

$R^2$  jsou obě nezávisle vybrané ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu; nebo

$R^1$  a  $A^1$  spolu tvoří kruhový systém.

Pojmem „stericky objemný“ se rozumí, že monomer nesoucí takový substituent normálně není schopen adiční polymerace katalyzované standardními katalyzátory polymerace Ziegler-Natta rychlostí srovnatelnou s rychlostmi polymerací ethylenů. Avšak jednoduché lineární  $\alpha$ -olefiny, jako například  $\alpha$ -olefiny obsahující od 3 do 20 atomů uhlíku jako je ethylen, propylen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen nebo 1-okten, nejsou příklady stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylových nebo vinylidenových sloučenin.

Výhodnými stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými sloučeninami jsou monomery, ve kterých je jeden z atomů nesoucí ethylenově nenasycenou vazbu terciárně nebo kvartérně substituován. Jako příklad takových substituentů je možné uvést cyklohexylovou skupinu, cyklohexenylovou skupinu, cyklooktenylovou skupinu nebo deriváty těchto sloučenin, v nichž je kruh substituován alkylovou nebo arylovou skupinou, terc. butylovou skupinu, norbornylovou skupinu. Výhodnějšími stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými sloučeninami jsou různé izomerní vinylové deriváty cyklohexenu se substituovaným kruhem a substituované

cyklohexeny a 5-ethyliden-2-norbornen. Zvláště vhodnými sloučeninami jsou 1-, 3- a 4-vinylcyklohexen.

V podstatě statistické interpolymery používané při přípravě směsí podle předmětného vynálezu je možné modifikovat obvyklými roubovacími, hydrogenačními, funkcionalizačními nebo jinými reakcemi známými odborníkovi v dané oblasti. Tyto polymery je možné běžnými způsoby snadno sulfonovat nebo chlorovat pro získání funkcionalizovaných derivátů. V podstatě statistické interpolymery používané při přípravě směsí podle předmětného vynálezu je rovněž možné modifikovat různými způsoby prodlužování řetězce nebo síťování včetně vytvrzovacích systémů založených na použití peroxidových sloučenin, silanových sloučenin, sirných sloučenin, záření nebo azidových sloučenin, bez jakéhokoli omezení na uvedené způsoby. Úplný popis shora uvedených způsobů síťování obsahují souběžně projednávané přihlášky patentu Spojených států amerických číslo 08/921641 a 08/921642, které byly obě podány dne 27. srpna 1997, jejichž celý obsah je zde uveden jako odkazový materiál. Duální vytvrzovacích systémy byly popsány v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo 536022 (K. L- Walton, S. V. Karande) podané dne 29. září 1995, která je zde uvedena jako odkazový materiál. Například může být žádoucí použít peroxidová síťovací činidla ve spojení se silanovými síťovacími činidly, peroxidová síťovací činidla ve spojení se zářením, síťovací činidla obsahující atom síry ve spojení se silanovými síťovacími činidly atd. V podstatě statistické interpolymery používané při přípravě směsí podle předmětného vynálezu mohou být rovněž modifikovány různými způsoby síťování jako například zabudováním dienové složky jakožto terpolymeru do struktury interpolymery při jeho

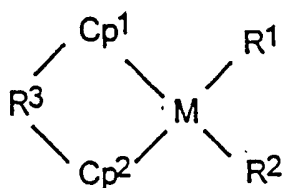
přípravě a následným síťováním shora uvedenými způsoby a dalšími způsoby zahrnujícími vulkanizaci prostřednictvím vinylových skupin pomocí vulkanizačního činidla, kterým může být například sloučenina obsahující síru, bez jakéhokoli omezení na uvedený příklad.

Jeden způsob výroby v podstatě statistických interpolymérů používaných při přípravě směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje polymeraci směsí polymerovatelných monomerů v přítomnosti jednoho nebo více metalocenů nebo katalyzátorů s omezenou geometrií spolu s různými kokatalyzátory tak, jak popisuje přihláška evropského patentu číslo EP -A-0416815 (James C. Stevens a spolupracovníci) a patent Spojených států amerických číslo US 5703187 (Francis J. Timmers), přičemž oba tyto dokumenty jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Výhodné podmínky pro takovéto polymerační reakce zahrnují tlak od 101,325 kilopascalu do 303,975 megapascalu (od atmosférického tlaku do tlaku 3000 atmosfér) a teplotu od -30 do 200 °C. Polymerace a odstraňování nezreagovaného monomeru při teplotách nad teplotou autopolymerace daných monomerů může vést k tvorbě určitých množství produktů homopolymerace vzniklých radikálovou polymerací.

Příklady vhodných katalyzátorů a způsobů výroby v podstatě statistických interpolymérů jsou popsány v přihlášce Spojených států amerických číslo 702475, podané dne 20. května 1991 (EP-A-514828); a v patentech Spojených států amerických číslo US 5055438; US 5057475; US 5096867; US 5064802; US 5132380; US 5189192; US 5321106; US 5347024; US 5350723; US 5374696; US 5399635; US 5470993; US 5703187 a US 5721185, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazový materiál.

V podstatě statistické interpolymery  $\alpha$ -olefinů s vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery podle tohoto vynálezu je možné vyrobit také způsobem popsáním v japonském patentu číslo JP 07/278230, při kterém se používají sloučeniny obecného vzorce



kde

$\text{Cp}^1$  a  $\text{Cp}^2$  jsou nezávisle na sobě cyklopentadienylové skupiny, indenylové skupiny, fluorenylové skupiny nebo jejich substituované deriváty;

$\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  jsou nezávisle na sobě atomy vodíku, atomy halogenu, uhlovodíkové skupiny obsahující od 1 do 12 atomů uhlíku, alkoxylové skupiny nebo aryloxylové skupiny;

$\text{M}$  je kov ze IV. skupiny, výhodně zirkonium nebo hafnium, výhodněji zirkonium; a

$\text{R}^3$  je alkylenová skupina nebo silandiylová skupina spojující substituenty  $\text{Cp}^1$  a  $\text{Cp}^2$ .

V podstatě statistické interpolymery  $\alpha$ -olefinů s vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery používané při přípravě směsí podle tohoto vynálezu je možné vyrobit také způsobem popsáním ve zveřejněných mezinárodních přihláškách číslo WO 95/32095 (John G. Bradfute - W. R. Grace & Co.) a WO 94/00500 (R. B. Pannell - Exxon Chemicals Patents, Inc.) a

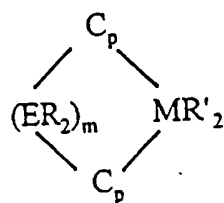
v časopisu *Plastics Technology* na straně 25 (vydaném v září 1992), přičemž tyto dokumenty jsou zde všechny uvedeny jako odkazový materiál.

Rovněž vhodné jsou v podstatě statistické interpolymery, které zahrnují alespoň jednu tetradu  $\alpha$ -olefin/vinylový aromatický monomer/vinylový aromatický monomer/ $\alpha$ -olefin, které jsou popsány v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo 08/708869 podané dne 4. září 1996 (Francis J. Timmers a spolupracovníci). NMR spektra těchto interpolymérů obsahují další signály, jejichž intenzita je více než trojnásobkem mezipíkového šumu. Tyto signály se objevují v rozsahu chemických posunů od 43,70 do 44,25 ppm a od 38,0 do 38,5 ppm. Konkrétně je možné pozorovat hlavní píky s chemickým posunem 44,1 ppm, 43,9 ppm a 38,2 ppm. Při zkušebním měření protonového NMR spektra bylo prokázáno, že signály s chemickým posunem v oblasti 43,70 až 44,25 ppm odpovídají methinovým atomům uhlíku a signály s chemickým posunem v oblasti 38,0 až 38,5 ppm odpovídají methylenovým atomům uhlíku.

Má se za to, že tyto nové signály jsou způsobeny sekvencí zahrnující dvě inserce vinylového aromatického monomeru orientovaného od počátečního ke koncovému atomu uhlíku následované insercí alespoň jednoho  $\alpha$ -olefinu, jak je tomu například u tetrady ethylen/styren/styren/ethylen, ve které dochází k inserci styrenového monomeru výhradně způsobem 1,2 (tedy ve směru od počátečního ke koncovému atomu uhlíku). Odborníkovi v této oblasti je zřejmé, že v případech, kdy tetrady zahrnující vinylové aromatické monomery jiné než styren a  $\alpha$ -olefin jiný než ethylen, se tyto tetrady ethylen/vinylový aromatický monomer/vinylový aromatický

monomer/ethylen budou v  $^{13}\text{C}$  NMR spektru projevovat podobně, jen s drobnými změnami v hodnotách chemických posunů jednotlivých signálů.

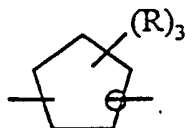
Uvedené interpolymery se vyrábějí polymerací při teplotě od 30 do 250 °C v přítomnosti katalyzátoru obecného vzorce



kde

- $\text{C}_p$  jsou nezávisle na sobě cyklopentadienylové skupiny vázané  $\pi$ -vazbami k M;
- E je atom uhlíku nebo atom křemíku;
- M je atom kovu ze IV. skupiny, výhodně zirkonium nebo hafnium, výhodněji zirkonium;
- R jsou nezávisle na sobě atom vodíku, hydrokarbylová skupina, silahydrokarbylová skupina nebo hydrokarbylsilylová skupina obsahující až 30, výhodně od 1 do 20, výhodněji od 1 do 10 atomů uhlíku nebo křemíku;
- R' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxylová skupina, silahydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina obsahující až 30, výhodně od 1 do 20, výhodněji od 1 do 10 atomů uhlíku nebo křemíku, nebo dvě skupiny R' spolu mohou vytvářet 1,3-butadien substituovaný hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku;
- m je číslo 1 nebo 2;

a případně, ale ne výhodně, v přítomnosti aktivačního kokatalyzátoru, konkrétně v přítomnosti vhodně substituovaných cyklopentadienylových skupin zahrnujících cyklopentadienylové skupiny obecného vzorce



kde

R jsou nezávisle na sobě atom vodíku, hydrokarbylová skupina, silahydrokarbylová skupina nebo hydrokarbylsilylová skupina obsahující až 30, výhodně od 1 do 20, výhodněji od 1 do 10 atomů uhlíku nebo křemíku nebo dvě skupiny R spolu vytvářejí divalentní derivát jedné z uvedených skupin, přičemž výhodně jsou R nezávisle na sobě (včetně všech v úvahu připadajících izomerů) atom vodíku, methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, benzylová skupina, fenylová skupina nebo silylová skupina nebo (tam, kde je to vhodné) dvě takovéto skupiny R jsou spolu spojeny a vytvářejí spojený kruhový systém jako je indenylová skupina, fluorenylová skupina, tetrahydroindenylová skupina, tetrahydrofluorenylová skupina nebo oktahydrofluorenylová skupina.

Skupina zvláště výhodných katalyzátorů zahrnuje například racemický chlorid (dimethylsilandiyl)-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonia, racemický komplex 1,4-difenyl-1,3-butadienu s

(dimethylsilandiyl)-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkoniem, racemické dialkyl(dimethylsilandiyl)-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium, přičemž alkylové skupiny v tomto komplexu obsahují 1 až 4 atomy uhlíku, racemické dialkoxy(dimethylsilandiyl)-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium, přičemž alkoxidové skupiny v tomto komplexu obsahují 1 až 4 atomy uhlíku a kombinaci uvedených sloučenin.

Rovněž je možné použít následující titanové katalyzátory s omezenou geometrií:

dimethyl[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]titan;  
 dimethyl(1-indenyl)(terc. butylamido)dimethylsilantitan;  
 dimethyl((3-terc. butyl)(1,2,3,4,5-η)-1-indenyl)(terc. butylamido)dimethylsilantitan a  
 dimethyl((3-isopropyl)(1,2,3,4,5-η)-1-indenyl)(terc. butylamido)dimethylsilantitan nebo kombinace těchto sloučenin.

V odborné literatuře byly popsány další způsoby přípravy v podstatě statistických interpolymérů  $\alpha$ -olefinu s vinylidenovým aromátem, které slouží jako složky směsí podle předmětného vynálezu. V článcích publikovaných v *Makromol. Chem.*, 1990, 191, 2387-2396 (Longo a Grassi) a *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 1701-1706 (D'Anniello a spolupracovníci) bylo popsáno použití katalyzátorového systému založeném na methylalumoxanu (MAO) a cyklopentadienyltitaniumchloridu ( $\text{CpTiCl}_3$ ) při výrobě ethylenstyrenového kopolymeru. V článku publikovaném v *Polymer*

*Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1994, 35, 687-687 (Xu a Lin) byla popsána kopolymerace, při níž byl použit katalyzátor zahrnující kombinaci chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2$ ), chloridu titaničitého ( $\text{TiCl}_4$ ), chloridu neodymitého ( $\text{NdCl}_3$ ) a triisobutylhliníku ( $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ), při které vznikají statistické kopolymery styrenu a propylenu. V článku publikovaném v *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53, 1453-1460 (Lu a spolupracovníci) byla popsána kopolymerace ethylenu a styrenu, při níž byl použit katalyzátor zahrnující kombinaci chloridu titaničitého ( $\text{TiCl}_4$ ), chloridu neodymitého ( $\text{NdCl}_3$ ), chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2$ ) a triethylhliníku ( $\text{Al}(\text{Et})_3$ ). Výroba interpolymérů  $\alpha$ -olefinu s vinylovým aromatickým monomerem jako je propylenstyrenový interpolymér a butenstyrenový kopolymer je popsána v patentu Spojených států amerických číslo US 5244996 (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.) nebo v patentu Spojených států amerických číslo US 5652315 (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.) nebo ve zveřejněné přihlášce německého patentu číslo DE 19711339 A1 (Denki Kagaku Kogyo KK). Všechny výše uvedené publikace popisující výrobu interpolymerních složek jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Předmětný vynález rovněž zahrnuje jakožto složky interpolymerních směsí interpolymery isoolefinu obsahujícího 4 až 7 atomů uhlíku a para-alkylstyrenového monomeru, což jsou statistické interpolymery isoolefinu obsahujícího 4 až 7 atomů uhlíku, jako je isobutyleen, a para-alkylstyrenového komonomeru, výhodně methylstyrenu, obsahující alespoň 80 hmotnostních procent, výhodně alespoň 90 hmotnostních procent uvedeného para-izomeru. Skupina těchto interpolymérů rovněž zahrnuje funkcionalizované interpolymery, ve kterých

alespoň některé z alkylových substituentů přítomných ve styrenových monomerních jednotkách obsahují atom halogenu nebo jinou funkční skupinu zabudovanou do jejich struktury nukleofilní substitucí benzylového atomu halogenu jinou skupinou jako je alkoxidová skupina, fenoxidová skupina, karboxylátová skupina, thiolátová skupina, thioetherová skupina, thiokarbamátová skupina, dithiokarbamátová skupina, thiomochovina, xanthátová skupina, kyanidová skupina, malonátová skupina, aminoskupina, amidoskupina, karbazolová skupina, ftalamidová skupina, maleimidová skupina, kyanátová skupina a jejich směsi.

Výhodné materiály je možné charakterizovat jako isobutylenové interpolymery zahrnující následující monomerní jednotky statisticky umístěné podél uvedeného polymerního řetězce: Tyto funkcionalizované isomonoolefinové interpolymery a způsob jejich výroby byly podrobněji popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 5162445, jehož celý popis je zde uveden jako odkazový materiál.

Skupina nejužitečnějších takto funkcionalizovaných materiálů zahrnuje elastomerní statistické interpolymery isobutylenu a para-methylstyrenu, obsahujících 0,5 až 20 molárních procent para-methylstyrenových jednotek, ve kterých až 60 molárních procent methylových substituentů přítomných na benzenovém jádře obsahuje atom bromu nebo chloru, výhodně atom bromu. Uvedené polymery mají v podstatě homogenní distribuci směsi, takže alespoň 95 hmotnostních procent polymeru obsahuje para-alkylstyren v množství, které se neliší o více než 10 procent od průměrného obsahu para-alkylstyrenu v tomto polymeru. Výhodnější polymery jsou rovněž

charakteristické úzkou distribucí molekulových hmotností jejíž hodnota vyjádřená poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) je menší než 5, výhodněji menší než 2,5. Výhodná viskozitně střední molekulová hmotnost je od 200000 do 2000000 a výhodná číselně střední molekulová hmotnost je od 25000 do 750000, jak vyplývá ze stanovení gelovou permeační chromatografií.

Uvedené interpolymery je možné vyrábět polymerací v suspenzi směsi monomerů v přítomnosti Lewisovy kyseliny, po které následuje halogenace, výhodně bromace, v roztoku v přítomnosti halogenu a radikálového iniciátoru jako je teplo a/nebo světlo a/nebo chemický iniciátor.

Skupina výhodných interpolymérů zahrnuje bromované interpolymery, které obvykle obsahují od 0,1 do 5 molárních procent bromomethylových skupin, z nichž většina jsou monobrommethylové skupiny, přičemž v uvedeném kopolymeru je přítomno méně než 0,05 molárních procent dibrommethylových substituentů. Výhodněji interpolymery obsahují od 0,05 do 2,5 hmotnostního procenta bromu, vztaženo na celkovou hmotnost interpolymery, nejvýhodněji od 0,05 do 0,75 hmotnostního procenta bromu a v podstatě neobsahují atom halogenu vázaný ke kruhu nebo ve svém základním řetězci. Tyto interpolymery, způsoby jejich výroby, způsoby jejich vytvrzování a roubování nebo funkcionalizované polymery odvozené od nich jsou detailněji popsány ve výše zmíněném patentu Spojených států amerických číslo US 5162445. Interpolymery tohoto typu jsou komerčně dostupné pod obchodním názvem Exxpro® Speciality Elastomers dodávané společností Exxon Chemical.

### Síťované interpolyмеры

Do struktury interpolymeru podle tohoto vynálezu je případně možné zabudovat jeden nebo více dienů, které vnesou do struktury interpolymeru funkční místa nenasycenosti, jež jsou užitečná například pro participaci při síťovacích reakcích. I když je pro tento účel možné použít konjugované dieny jako je butadien, 1,3-pentadien (tj. piperylen) nebo isopren, výhodně se používají nekonjugované dieny. Jako příklad typického nekonjugovaného dienu je možné uvést nekonjugované diolefiny s otevřeným řetězcem jako jsou 1,4-hexadien (viz. patent Spojených států amerických číslo US 2933480) a 7-methyl-1,6-oktadien (známý rovněž jako MOCD); cyklické dieny; cyklické dieny s přemostěným kruhem, jako je dicyklopentadien (viz. patent Spojených států amerických číslo US 3211709); nebo alkyliidennorborneny jako je methylenornorbornen nebo ethylenornorbornen (viz. patent Spojených států amerických číslo US 3151173). Skupina nekonjugovaných dienů není omezena pouze na ty, které obsahují dvě dvojné vazby, ale spíše zahrnuje takové nekonjugované dieny, které obsahují tři nebo více dvojných vazeb.

Dien je zabudováván do struktury interpolymerů podle předmětného vynálezu v množství od 0 do 15 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tohoto interpolymeru. Pokud se používá dien, je jeho množství výhodně alespoň 2 hmotnostní procenta, výhodněji alespoň 3 hmotnostní procenta a nejvýhodněji alespoň 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost uvedeného interpolymeru. Podobně pokud se používá dien, je jeho množství maximálně 15 hmotnostních procent, výhodně maximálně 12 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost uvedeného interpolymeru.

### Vodivá přísada

Vodivé přísady se mohou lišit mnoha parametry včetně chemické povahy, tvaru částic, přičemž částice mohou mít tvar vláknitých nitek, kulovitých částic nebo plochých destiček, velikosti částic a distribuce velikostí částic, měrného povrchu, povrchového napětí, barvy, optické hustoty ve viditelné oblasti spektra, stupně elektrické vodivosti, teploty zesklnění ( $T_g$ ), tepelné stability, rozpustnosti, chemické reaktivity, stability v okolním prostředí, hustoty a sypné hmotnosti a hydrofilnosti.

Skupina důležitých vlastností vodivých směsí, které je potřeba vzájemně vyvážit, zahrnuje vodivost, reologické vlastnosti taveniny/disperzibilitu (vlastnosti důležité pro zpracovatelnost směsi), rázové vlastnosti, mechanickou pevnost, adsorpci vody, homogenitu, cenu, dielektrickou pevnost, lesk, estetické vlastnosti, odolnost proti otěru a opotřebení, rozsah teplot zesklnění, přilnavost plniva k matrici. Skupina důležitých vlastností polovodivých směsí dále rovněž zahrnuje optickou propustnost, chemickou odolnost, necitlivost ke změnám v relativní vlhkosti. Jakékoli vyvážení vlastností konkrétní směsi je závislé na daném konečném použití této směsi a částečně je rovněž dána výběrem vodivé přísady.

#### 1) Elektricky vodivé přísady

##### a) Vodivé saze

Skupina elektricky vodivých přísad zahrnuje všechny známé druhy vodivých sazí, bez jakéhokoli omezení jen na tyto přísady. Existuje celá řada sazí, které mají různou úroveň vodivosti a které se vyrábějí průmyslově i jinak pomocí

různých způsobů jejich výroby. Avšak tzv. „vodivé saze“, o kterých se hovoří v tomto textu jsou takové vodivé saze, které umožňují dobrý vznik vodivosti při jejich smísení s určitými pojidly. Obvykle mají vodivé saze vysokou nebo velmi vysokou úroveň struktury, kterou je možné měřit několika zkušebními metodami. Primární velikost částic a mikrostruktura sazí je vyhodnocována pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM). Jak vyplývá z pozorování transmisním elektronovým mikroskopem (TEM), saze, které mají vysokou úroveň struktury mají sklon k vykazování zřetelných propojení a malého počtu izolovaných agregátů. Dále absorpce oleje měřená podle standardu ASTM D-2314 poskytuje číselné hodnoty týkající se intersticiálního objemu dutin. Saze, které se považují za vodivé pro účely popsané v tomto textu jsou takové saze, které jsou charakteristické relativně vysokou absorpcí oleje, která je obvykle větší než 500 procent, výhodně větší než 400 procent.

Dalším parametrem, který má vztah ke struktuře sazí je agregace, která je odhadována podle množství adsorbovaného dibutylftalátu (DBP). Skupina vodivých sazí, které jsou užitečné pro účely předmětného vynálezu zahrnuje saze, které adsorbují více než 100 mililitrů/100 gramů sazí dibutylftalátu (DBP), výhodně více než 70 mililitrů/100 gramů dibutylftalátu (DBP), bez omezení na saze uvedených vlastností. Hodnota setřepné hmotnosti měřená podle normy DIN ISO 787/11 rovněž pomáhá při odhadování stupně struktury sazí. Skupina vodivých sazí, které jsou užitečné pro účely předmětného vynálezu zahrnuje saze, jejichž setřepná hmotnost je menší než 500 gramů/litr, bez omezení na saze uvedených vlastností. Další velmi důležitou hodnotou je poměr polárních skupin na

povrchu sazí, protože polární skupiny snižují elektrickou vodivost. Množství polárních skupin na povrchu sazí je parametr, který je možné snadno stanovit jako procentický obsah těkavých složek, který se měří podle standardu ASTM D-1620. Skupina vodivých sazí, které jsou užitečné pro účely předmětného vynálezu zahrnuje saze, které obsahují méně než 2 hmotnostní procenta těkavých složek, bez omezení na saze uvedených vlastností. Vodivost je rovněž závislá na množství nečistot (například popela, síry, různých přechodných kovů) obsažených ve vodivých sazích a jejichž koncentrace v sazích o dobré vodivosti musí obecně být nižší než 20 ppm.

Je rovněž všeobecně známo, že drobné úpravy způsobu zpracování taveniny nebo roztoku mohou výrazně ovlivnit vodivost polymeru nebo polymerní směsi obsahující vodivou přísadu. Tyto efekty jsou zvláště výrazné při disperzi vodivých sazí do polymeru, protože struktura vodivých sazí se téměř kontinuálně snižuje s celkovým množstvím smykové energie uložené do systému během mísení, přičemž pro zajištění vodivosti je třeba, aby se částice vodivé přísady vzájemně dotýkaly. Dále může být povrch některých vodivých sazí upraven pro zlepšení jejich disperze. Pro účely tohoto výkladu se rozumí, že mezi jednotlivými vzorky se provádí srovnávací zkoušky za podmínek zpracování, které se téměř shodují s celkovým množstvím smykové energie uložené do systému během jeho mísení.

#### b) Přirozeně vodivé polymery (ICP)

Skupina elektricky vodivých přísad rovněž zahrnuje přísady, přidávané do směsí podle předmětného vynálezu, kterými jsou obohacené nebo neobohacené konjugované přirozeně

elektricky vodivé orientované nebo neorientované, amorfní a semikrystalické polymery jako jsou substituované a nesubstituované polyaniliny, polyacetyleny, polypyrroly, poly(fenylensulfidy), polyindoly, polythiofeny a poly(alkyl)thiofeny, polyfenyleny, polyvinylen/fenyleny a jejich kopolymery jako jsou statistické nebo blokové kopolymery například acetylenů a thiofenů nebo anilinů a thiofenů. Tato skupina vodivých přísad zahrnuje také deriváty uvedených sloučenin jako je poly(N-methyl)pyrrol, poly(ortho-ethoxy)anilin, polyethylendioxythiofen (PEDT) a poly(3-oktyl)thiofen.

Tyto materiály se označují jako tzv. „přirozeně vodivé polymery“ nebo zkratkou „ICP“ z anglického intrinsically conductive polymers a tyto pojmy používané v tomto popisu se týkají polymerů s přidanými  $\pi$ -konjugovanými skupinami, které je možné upravit tak, aby byly vodivé, a to pomocí obohacovacího činidla, jako je Lewisova nebo Lowry-Brønstedova kyselina nebo redoxní činidlo, za tvorby komplexu přenášejícího elektrický náboj, jehož vodivost je alespoň  $10^{-10}$  siemens/centimetr. K přenášení elektrického náboje může docházet úplně nebo částečně, v závislosti na konkrétním elektron donorovém/elektron akceptorovém páru. Tak například bylo zjištěno, že částečný přenos náboje mezi některými solemi lithia a polyanilinem zvyšují vodivost polyanilinu. Má se za to, že k úplnému přenosu elektrického náboje dochází mezi polyanilinem a protony a mezi polythiofenem a protony nebo přechodnými kovy. Způsob úpravy polymeru podle předmětného vynálezu pro získání elektrické vodivosti se v tomto popisu označuje pojmem „obohacování“. Přirozeně vodivé polymery, které byly upraveny pro získání vodivosti se v tomto popisu označují jako „obohacené“ přirozeně vodivé polymery a naopak,

přirozeně vodivé polymery, které nebyly upraveny pro získání vodivosti se v tomto popisu označují jako „neobohacené“ přirozeně vodivé polymery. Sloučeniny a polymery, které je možné používat při těchto obohacovacích procesech pro úpravu přirozeně vodivých polymerů pro získání vodivosti se v tomto popisu označují jako „obohacovací činidla“.

V případech, kdy je důležité hledisko nízké ceny a vysoké tepelné stability se jako přirozeně vodivý polymer výhodně používá polyanilin, polypyrrol nebo polythiofen, ale nejvýhodněji se používá polyanilin. Avšak pokud se používá přirozeně vodivý polymer pro přípravu směsi s termoplastickým nebo termosetovým polymerem, může výběr přirozeně vodivého polymeru záviset rovněž na jeho slučitelnosti s tímto polymerem. Tak například polypyrrol je zvláště dobře slučitelný s polymery, se kterými může vytvářet vodíkové vazby podél svého základního polymerního řetězce; polyalkylthiofeny jsou zvláště dobře slučitelné s polyolefiny a polystyrenem; a polyacetyleny jsou zvláště dobře slučitelné s polyolefiny.

Polyanilin se může vyskytovat v několika různých oxidačních stavech jako je leukoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin a pernigranilin, v závislosti na poměru aminoskupin ku iminoskupinám přítomným v základním řetězci polymeru daného polymeru. Dále každý z těchto oxidačních stavů je možné protonovat. Jako příklad je možné uvést polyanilin ve formě emeraldinové soli, ve které je 50 procent dusíkových atomů obsaženo v iminových skupinách a protonováno, přičemž se jedná o velmi vodivou a stabilní formu polyanilinu. Nevodivá báze tohoto oxidačního stavu má modré zbarvení, zatímco protonovaná forma (emeraldinová sůl) je zelená.

Přirozeně vodivý polymer je možné obohacovat jakoukoli vhodnou metodou. Účinnost různých způsobů obohacování a jimi získaná vodivost obohacených přirozeně vodivých polymerů se může měnit v závislosti na použitém způsobu obohacování, konkrétním přirozeně vodivém polymeru, použitém(ých) obohacím(ch) činidle(ch) a stupni způsobu výroby směsi, ve kterém je přirozeně vodivý polymer obohacován (v případech, kdy je přirozeně vodivý polymer používán pro přípravu směsi). Přirozeně vodivý polymer je možné obohacovat například smísením roztoku, taveniny nebo disperze obohacovacího(ch) činidla(el) s daným přirozeně vodivým polymerem v roztoku nebo s přirozeně vodivým polymerem v pevném stavu, kontaktováním pevného přirozeně vodivého polymeru s pevným(i) obohacovacím(i) činidlem(y) (tzv. obohacováním v pevném stavu), kontaktováním pevného přirozeně vodivého polymeru s parami obohacovacího(ch) činidla(el) nebo jakoukoli kombinací uvedených způsobů.

Obecně dosahují polyaniliny maximální vodivosti v případech, kdy je k nim přidáno takové množství obohacovacího činidla, kterým je možné obohatit 50 molárních procent dostupných míst. Ostatní přirozeně vodivé polymery dosahují maximální vodivosti při poněkud nižší úrovni obohacení, jako například při obohacení 30 molárních procent dostupných míst v případě polypyrrolů a polythiofenů. Molární množství obohacovacího činidla potřebné pro dosažení maximální vodivosti přirozeně vodivého polymeru je závislé (1) na konkrétním použitém přirozeně vodivém polymeru, (2) na jeho chemické čistotě a (3) na fyzikální distribuci obohacovacího činidla uvnitř matrice přirozeně vodivého polymeru. Množství použitého obohacovacího činidla výhodně příliš nepřevyšuje

množství, které je potřebné pro obohacení polymeru, a to jednak z důvodů minimalizace výrobních nákladů, jednak proto, že obohacovací činidlo může mít velmi silný sklon k samovolnému uvolňování ze směsi obsahující obohacený polymer a přebytek obohacovacího činidla.

Jako příklad vhodného obohacovacího činidla pro polyanilin a ostatní přirozeně vodivé polymery je možné uvést jakoukoli sůl, sloučeninu nebo polymer schopný vnést do struktury obohacovaného polymeru místo nesoucí náboj, včetně částečného i úplného přenosu náboje, jako jsou Lewisovy kyseliny, Lowry-Brønstedovy kyseliny, a některé soli alkalických kovů, jako je tetrafluoroborát lithný, a soli přechodných kovů, jako je chlorid zlata, chlorid železa a chlorid platiny; a ostatní redoxní činidla obsahující dostatečně oxidační pár pro obohacení shora uvedeného polymeru; alkylhalogenidy nebo arylhalogenidy; a anhydridy kyselin. Ne všechna výše uvedená obohacovací činidla je možné použít pro obohacení všech druhů přirozeně vodivých polymerů, avšak vhodná obohacovací činidla pro shora uvedené přirozeně vodivé polymery jsou dostatečně známa nebo je možné snadno experimentálně zjistit.

Jako příklad obohacovacích činidel, kterými jsou alkylační činidla, je možné uvést sloučeniny obecného vzorce



kde

- R je hydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, která zahrnuje jeden nebo více alkylových, aryllových nebo benzylových substituentů a
- X je atom chloru, atom bromu nebo atom jodu.

Jako příklad takovýchto alkylačních činidel je možné uvést methyljodid a benzylbromid. Skupina ostatních vhodných alkylačních činidel zahrnuje například sloučeniny obecného vzorce



kde

$R'$  je polystyren, poly(ethylen-styren) a

$X$  je atom chloru, atom bromu nebo atom jodu.

Jako příklad těchto sloučenin je možné uvést halomethylovaný polystyren nebo poly(ethylen-styren) a bromovaný kopolymer para-methylstyrenu a isobutylenu (vyráběný společností Exxon pod obchodním názvem ExxPro®).

Jako příklady vhodných obohacovacích činidel, kterými jsou anhydridy kyselin, je možné uvést anhydrid kyseliny maleinové, anhydrid kyseliny ftalové a anhydrid kyseliny octové. Skupina dalších příkladů zahrnuje anhydridy kyseliny jako jsou střídavý kopolymer anhydridu kyseliny maleinové a 1-oktenu (prodáváný firmou Aldrich Chemical), kopolymery anhydridu kyseliny maleinové a styrenu a polymery roubované anhydridem kyseliny maleinové, jako je polyethylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové.

Jako příklad vhodných obohacovacích činidel, kterými jsou Lewisovy kyseliny a Lowry-Brønstedovy kyseliny, je možné uvést obohacovací činidla popsaná v patentu Spojených států amerických číslo US 5160457, tak zvané „funkcionalizované protonové kyseliny“ popsané v patentu Spojených států amerických číslo US 5232631 a tak zvaná „polymerní obohacovací činidla“ popsaná v patentu Spojených států amerických číslo US 5378402, přičemž všechny tyto dokumenty jsou zde uvedeny

jako odkazový materiál. Konkrétní příklady takovýchto kyselin zahrnují všechny sulfonové a karboxylové kyseliny jako je dodecylbenzensulfonová kyselina, toluensulfonová kyselina, hydroxybenzensulfonová kyselina (HBSA), kyselina pikrová, meta-nitrobenzoová kyselina, kyselina dichloroctová. Dále je možné použít kyseliny, jako je chlorovodík, kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina chloristá ( $\text{HClO}_4$ ), kyselina tetrafluoroboritá ( $\text{HBF}_4$ ), kyselina hexafluorofosforečná ( $\text{HPF}_6$ ), fluorovodík, kyselina fosforečná, kyselina selenová, kyselina boritá, stejně jako organické klastry polyoxometalátů.

Jako příklad polymerního obohacovacího činidla je možné uvést polymery, jejichž struktura zahrnuje koncové nebo převislé skupiny obsahující atom uhlíku, atom fosforu nebo atom síry a jejich soli nebo estery, nebo směsi těchto sloučenin. Konkrétní příklady takových sloučenin zahrnují kopolymery ethylenu a kyseliny akrylové, kyseliny polyakrylové, kopolymery ethylenu a kyseliny methakrylové, polystyreny funkcionalizované karboxylovými nebo sulfonovými kyselinami, polyalkylenoxidy a polyestery; a roubované kopolymery polyethylenu nebo polypropylenu a kyseliny akrylové nebo anhydridu kyseliny maleinové a směsi těchto látek; sulfonované polykarbonáty, sulfonované terpolymery ethylenu, propylenu a dienu (EPDM), sulfonované kopolymery ethylenu a styrenu, kyselinu polyvinylsulfonovou, sulfonovaný poly(fenyleneoxid) a sulfonované polyestery jako je polyethylentereftalát; a některé soli alkalických kovů a přechodných kovů uvedených kyselin, výhodně soli uvedených kyselin obsahující lithium, mangan a zinek. Sulfonované polykarbonáty je možné vyrobit například způsoby popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 5644017 a

přihlášce patentu Spojených států amerických číslo 08/519853 podané dne 25. srpna 1995 a nazvané „A Novel Aromatic Sulfonated Diester Monomer, Process to Synthesize, Polymer Derived Therefrom and Method to Prepare Said Polymer“, které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

c) Vodivé kovy a slitiny

Skupina elektricky vodivých přísad přidávaných do směsí podle předmětného vynálezu rovněž zahrnuje kovy a slitiny jako je železo, nikl, ocel, hliník, měď, zinek, olovo, bronz, mosaz, zirkonium, cín, stříbro a zlato, přičemž uvedený výčet není nikterak omezující. Tyto kovy a slitiny mohou mít podobu prášků, vláken, vloček nebo kovových vrstev nanesených na povrch nosiče, jako jsou uhlíková vlákna, skleněné částice, polymerní částice, mastek nebo keramické kuličky.

d) Polovodiče a vodivé anorganické sloučeniny

Skupina elektricky vodivých přísad přidávaných do směsí podle předmětného vynálezu rovněž zahrnuje polovodiče, jako jsou obohacené a neobohacené oxidy kovů a nitridy kovů, přičemž tento výčet není nikterak omezující. Skupina komerčně často používaných sloučenin zahrnuje oxid cínu, oxid cínu obohacený indiem, oxid cínu obohacený antimonem (například produkt SN-100P dodávaný firmou Nagase America Corporation, New York, USA) a oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) potažený oxidem cínu obohaceným antimonem, který má jádro a tvar jehlicovitého rutilového typu (jako například výrobky s označením FT-1000, FT-2000 a FT-3000) nebo kulovitý tvar (jako například výrobky s označením ET-300W, ET-500W dodávané rovněž firmou Nagase America Corporation, New York, USA), oxid india a oxid india obohacený cínem, oxid cínu obohacený fluorem, oxid zinečnatý,

cínicitan kademnatý, oxid tantalu, nitrid hlinitý a obohacený oxid titaničitý, bez jakéhokoli omezení na uvedené sloučeniny. Uvedené materiály je možné použít jako vodivé přísady v podobě částic, vláken, vloček nebo kovových vrstev nanesených na povrch nosiče, jako jsou uhlíková vlákna, skleněné částice, polymerní částice, mastek, keramické částice a feromagnetické částice.

e) Vodivé polymerní elektrolyty

Jako polymerní elektrolyty se označuje skupina iontově vodivých pevných látek, které mohou v některých případech mít dostatečné mechanické a elektrické vlastnosti, aby mohly být komerčně používány. U mnoha polárních polymerů bylo zjištěno, že vytvářejí komplexy se solemi obsahujícími kovy a dosahují užitečných hodnot vodivosti, přičemž těmito solemi jsou především  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NiBr}_2$  a stříbrné soli. Uvedené komplexy polymerů a solí obsahujících kov mohou dále obsahovat určité množství změkčovadel, která zvyšují vodivost, přičemž skupina těchto změkčovadel zahrnuje polyethylenglykoldimethylether (PEGDME) zejména v polyethylenoxidu (PEO), polyethylenglykol a glykoldimethylether a zbytková rozpouštědla jako je voda, tetrahydrofuran (THF) a alkoholy, bez jakéhokoli omezení na uvedené sloučeniny. Jako příklady konkrétních polymerů vytvářející takovéto komplexy polymer/sůl obsahující kov je možné uvést polyethylenoxid (PEO), síťovaný polyethylenoxid, poly(ethylenglykol/siloxan), který může, ale nemusí být síťovaný, polypropylenoxid (PPO), polyethylensukcinát (PES), polyaziridin, poly(N-methylaziridin), polymethylensulfid, poly(bis(methoxyethoxyethoxy)fosfazen), polyethylenadipát, poly(oligo-oxyethylen)methakrylát, polypropiolakton,

poly(dioxolan-kotrioxymethylen), polyfluorsulfonová kyselina jako je výrobek dodávaný firmou Du Pont pod obchodním názvem Nafion®.

f) Ostatní vodivé přísady

Skupina elektricky vodivých přísad přidávaných do směsí podle předmětného vynálezu rovněž zahrnuje nasekaná nebo nenasekaná uhlíková nebo grafitová vlákna, grafit, pletivo z bavlněných vláken na skleněné vrstvě impregnované grafitem, částečkovitá plniva dané struktury, například perovskitové a spinelové struktury, pokovené částice, vodivé částice ve tvaru destiček, přičemž tato skupina může rovněž zahrnovat fotovodivá plnidla, jako je oxid zinečnatý. Uvedená skupina zahrnuje také antistatická činidla, která je možné přidávat samostatně nebo v kombinaci. Jako příklad antistatických činidel je možné uvést alkylaminy, jako jsou výrobky firmy Akzo Nobel Corporation dodávané pod obchodními názvy ARMOSTAT®410, ARMOSTAT®450, ARMOSTAT®475; kvartérní amoniové sloučeniny, jako je výrobek firmy The Argus Corporation dodávaný pod obchodním názvem MARKSTAT®; soli, jako je hexafluorofosforečnan lithný ( $\text{LiPF}_6$ ), hexafluorofosforečnan draselný ( $\text{KPF}_6$ ), laurylpyridiniumchlorid a sodná sůl cetylsulfátu, které je možné získat objednávkou z jakéhokoli běžného katalogu chemikálií; glycerolové estery; sorbitanové estery a ethoxylované aminy, bez jakéhokoli omezení na uvedené sloučeniny.

2) Přísady s vysokou magnetickou permeabilitou

Kromě elektrické vodivosti může, ale nemusí, vodivá přísada mít i vysokou magnetickou permeabilitu, Tak například železo je jak vodivé, tak má vysokou magnetickou permeabilitu,

zatímco měď má vysokou vodivost, ale nízkou magnetickou permeabilitu. Pro účely předmětného vynálezu se pojmem „vysoká magnetická permeabilita“ rozumí magnetická permeabilita, která je dvacetkrát, výhodně stokrát větší než magnetická permeabilita mědi. Na základě dobře ověřených teorií elektromagnetického vlnění je známo, že magnetické částice mají vynikající charakteristiku adsorpce elektromagnetického vlnění.

Některé z těchto materiálů rovněž nalezly komerční uplatnění. Tak například v patentech Spojených států amerických číslo US 5206459, US 5262591 a US 5171937 (M. Aldissi, Champlain Cable Corporation), které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál, popisují výjimečně snadnou disperzi feritových částic uvnitř polymerních matric. Tyto feromagnetické částice mohou mít nepravidelný nebo kulovitý tvar. Avšak uvádí se, že matrice směsí, které zahrnují kulovité částice mají lepší charakteristiku adsorpce elektromagnetického vlnění než směsí, které zahrnují částice nepravidelných tvarů. Uvedené feromagnetické částice mohou, ale nemusí, být dále potaženy vodivou kovovou vrstvou, kterou může být vrstva mědi a vrstva stříbra, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady. Obecně může skupina magnetických částic zahrnovat magnetit, oxid železnato-železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), manganato-zinečnatý ferit a částice manganato-zinečnatého feritu potažené vrstvou stříbra, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady. Magnetické částice vyrábějí různé společnosti, jako Fair-Rite Products Corporation v New Yorku a Steward Manufacturing Company z Tennessee. Nanášení vrstev kovů, jako je stříbro, na tyto částice provádějí společnosti, jako je

Potters Industries Inc. sídlící v Parsippany ve státě New Jersey.

Další polymerní složka (Složka C)

Zvýšení elektrické vodivosti nebo magnetické permeability pozorované po přidání vodivé přísady k v podstatě statistickému interpolymernímu  $\alpha$ -olefinu a vinylového nebo vinylidenového monomeru je možné pozorovat rovněž v přítomnosti jedné nebo více dalších polymerních složek, které zahrnují široký rozsah směsí.

$\alpha$ -Olefinové homopolymery a interpolymery

Skupina  $\alpha$ -olefinových homopolymerů a interpolymerních zahrnuje polypropylen, kopolymery propylenu a  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 4 až 20 atomů uhlíku, polyethylen a kopolymery ethylenu a  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 3 až 20 atomů uhlíku, přičemž uvedené interpolymery mohou být buď heterogenní interpolymery ethylenu a  $\alpha$ -olefinu nebo homogenní interpolymery ethylenu a  $\alpha$ -olefinu, včetně v podstatě lineárních interpolymerních ethylenu a  $\alpha$ -olefinu. Tato skupina rovněž zahrnuje alifatické  $\alpha$ -olefiny obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku a obsahující polární skupiny.

V této skupině jsou také zahrnuty olefinické monomery, které zavádějí do struktury polymeru polární skupiny, přičemž skupina takovýchto monomerů zahrnuje například ethylenově nenasycené nitrily, jako je akrylonitril, methakrylonitril, ethakrylonitril atd.; ethylenově nenasycené anhydridy, jako je anhydrid kyseliny maleinové; ethylenově nenasycené amidy, jako je akrylamid, methakrylamid atd.; ethylenově nenasycené karboxylové kyseliny (jak monofunkční, tak difunkční), jako je

kyselina akrylová a kyselina methakrylová atd.; estery (výhodně nižší, například alkylestery obsahující v alkylovém řetězci od 1 do 6 atomů uhlíku) ethylenově nenasycených karboxylových kyselin, jako je methylmethakrylát, ethylakrylát, hydroxyethylakrylát, n-butylakrylát, nebo n-butylmethakrylát, 2-ethylhexylakrylát, nebo kopolymery ethylenu a vinylacetátu (EVA) atd.; ethylenově nenasycené imidy dikarboxylových kyselin, jako jsou N-alkylmaleimidy nebo N-arylmaleimidy, jako je N-fenylmaleimid atd. Výhodnými monomery, které obsahují polární skupiny jsou kopolymery ethylenu a vinylacetátu (EVA), kyselina akrylová, vinylacetát, anhydrid kyseliny maleinové a akrylonitril.

Heterogenní interpolymery se liší od homogenních interpolymérů tím, že v podstatě všechny molekuly v celém objemu homogenních interpolymérů obsahují stejný poměr ethylenu ku komonomeru, zatímco heterogenní interpolymery jsou takové interpolymery, ve kterých molekuly interpolymeru neobsahují stejný poměr ethylenu ku komonomeru. Pojem „široká distribuce směsi“ používaný v tomto popisu popisuje distribuci komonomeru v heterogenních interpolymerech a rozumí se jím, že tyto heterogenní interpolymery obsahují „lineární“ frakci a že tyto heterogenní interpolymery mají několik vrcholů tání (tzn. vykazují alespoň dva odlišné vrcholy tání) stanovených pomocí diferenční skanovací kalorimetrie (DSC). Uvedené heterogenní interpolymery mají stupeň větvení menší nebo rovný 2 methylovým skupinám/1000 atomů uhlíku v 10 nebo více hmotnostních procentech, výhodně ve více než 15 hmotnostních procentech a zvláště výhodně ve více než 20 hmotnostních procentech. Uvedené heterogenní interpolymery rovněž mají stupeň větvení rovný nebo větší než 25 methylových

skupin/1000 atomů uhlíku v maximálně 25 hmotnostních procentech, výhodně v méně než 15 hmotnostních procentech a zvláště výhodně v méně než 10 hmotnostních procentech.

Katalyzátory Ziegler vhodné pro přípravu heterogenních složek podle předmětného vynálezu jsou obvykle katalyzátory typu Ziegler nanesené na vhodném nosiči. Jako příklad sloučeniny, která může sloužit jakožto katalyzátor tohoto typu, je možné uvést sloučeniny odvozené od organohořečnatých sloučenin, alkylhalogenidů nebo halogenidů hliníku nebo chlorovodíku a sloučeniny přechodného kovu. Příklady takovýchto katalyzátorů jsou popsány v patentech Spojených států amerických číslo US 4314912 (Lowery, Jr. a spolupracovníci), US 4547475 (Glass a spolupracovníci) a US 4612300 (Coleman, III), které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Vhodné katalyzátorové materiály mohou být rovněž odvozené od nosičů tvořených inertním oxidem a sloučenin přechodných kovů. Příklady takovýchto katalyzátorů jsou popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 5420090 (Spencer a spolupracovníci), který je zde uveden jako odkazový materiál.

Heterogenní polymerní složkou podle tohoto vynálezu může být homopolymer ethylenu nebo  $\alpha$ -olefinu, výhodně polyethylenu nebo polypropylenu, nebo výhodně interpolymery ethylenu s alespoň jedním  $\alpha$ -olefinem obsahujícím 3 až 20 atomů uhlíku a/nebo dieny obsahujícími 4 až 18 atomů uhlíku. Skupina zvláště výhodných heterogenních kopolymerů zahrnuje kopolymery ethylenu, propylenu, 1-butenu, 1-hexenu, 4-methyl-1-pentenu a 1-oktenu.

Poměrně nedávné zavedení katalyzátorů založených na metallocenech při kopolymeraci ethylenů a  $\alpha$ -olefinů umožnilo výrobu nových ethylenových interpolymérů známých jako homogenní interpolymery.

Homogenní interpolymery užitečné pro vytváření směsí podle předmětného vynálezu mají homogenní distribuci větví. To znamená, že v těchto polymerech je komonomer statisticky distribuován v celém objemu daného interpolyméru a v podstatě všechny molekuly v celém objemu takových interpolymérů obsahují stejný poměr ethylenů ku komonomeru. Homogenita takovýchto polymerů se obvykle popisuje pomocí indexu distribuce krátkých větví (SCBDI) nebo indexem distribuce větví ve směsi (CDBI) a je definována jako hmotnostní procento molekul polymeru obsahujících do 50 hmotnostních procent komonomeru, vztaženo na střední hodnotu celkového molárního obsahu komonomeru. Index distribuce větví ve směsi (CDBI) se snadno vypočítá z údajů získaných známými způsoby, jako je například eluční frakcionace s rostoucí teplotou (TREF), která byla popsána například Wildem a spolupracovníky v *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, 1982, 20, 441, v patentu Spojených států amerických číslo US 4798081 (Hazlitt a spolupracovníci) nebo v patentu Spojených států amerických číslo US 5008204 (Stehling), přičemž tyto dokumenty jsou zde uvedeny jako odkazový materiál. Způsoby vypočítávání indexu distribuce větví ve směsi (CDBI) jsou popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 5322728 (Davey a spolupracovníci) a v patentu Spojených států amerických číslo US 5246783 (Spenadel a spolupracovníci) nebo v patentu Spojených států amerických číslo US 5089321 (Chum a

spolupracovníci), které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál. Index distribuce krátkých větví (SCBDI) nebo index distribuce větví ve směsi (CDBI) homogenních interpolymérů používaných při uskutečňování předmětného vynálezu je výhodně větší než 30 procent, zvláště výhodně větší než 50 procent.

Podle měření eluční frakcionací s rostoucí teplotou (TREF) homogenní interpolymery používané při uskutečňování předmětného vynálezu v podstatě postrádají měřitelné „vysokohustotní“ frakce (tzn., že tyto homogenní interpolymery ethylenů a  $\alpha$ -olefinů neobsahují polymerní frakce, jejichž stupeň větvení je menší nebo rovný 2 methylovým skupinám/1000 atomů uhlíku). Tyto homogenní interpolymery rovněž neobsahují jakékoli frakce s vysokým podílem krátkých větví (tzn., že neobsahují polymerní frakce, jejichž stupeň větvení je rovný nebo větší než 30 methylových skupin/1000 atomů uhlíku).

V podstatě lineárními polymery a interpolymery ethylenů a  $\alpha$ -olefinů, které jsou složkami směsí podle předmětného vynálezu jsou také homogenní interpolymery, ale jsou v tomto popisu dále definované jako v patentech Spojených států amerických číslo US 5272236 (Lai a spolupracovníci) a US 5272872, jejichž celý obsah je zde uveden jako odkazový materiál. Tyto polymery jsou ovšem jedinečné díky své vynikající zpracovatelnosti a jedinečným reologickým vlastnostem a vysoké pružnosti taveniny a odolnosti proti lomům taveniny. Tyto polymery je možné úspěšně připravovat kontinuálním polymeračním procesem, při kterém se používají metallocenové katalyzátorové systémy s vynucenou geometrií.

Pojmem „v podstatě lineární“ interpolymery ethyleny a  $\alpha$ -olefinu se rozumí, že základní řetězec tohoto polymeru je substituován v rozmezí od 0,01 dlouhé větve/1000 atomů uhlíku do 3 dlouhých větví/1000 atomů uhlíku, výhodně v rozmezí od 0,01 dlouhé větve/1000 atomů uhlíku do 1 dlouhé větve/1000 atomů uhlíku, a zvláště výhodně v rozmezí od 0,05 dlouhé větve/1000 atomů uhlíku do 1 dlouhé větve/1000 atomů uhlíku.

Distribuce dlouhých větví je v tomto popisu definována jako délka řetězce obsahujícího alespoň o jeden atom uhlíku více než je celkový počet atomů uhlíku v komonomeru snížený o dvě. Tak například dlouhá větev v podstatě lineárního interpolymery ethyleny a oktenu obsahuje alespoň 7 atomů uhlíku (tj. 8 atomů uhlíku mínus 2 se rovná 6 atomů uhlíku, plus 1 se rovná 7 atomů uhlíku). Dlouhá větev může být tak dlouhá, že její délka je shodná s délkou základního řetězce polymeru. Distribuce dlouhých větví se stanovuje  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii a je kvantifikována metodou Randall (popsané v *Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29(2&3), 285-297), jejíž popis je zde uveden jako odkazový materiál. Distribuci dlouhých větví je samozřejmě nutné odlišovat od distribuce krátkých větví, která je pouze výsledkem zabudování daného komonomery do struktury polymeru, takže například krátká větev v podstatě lineárního polymeru ethyleny a oktenu obsahuje 6 atomů uhlíku, zatímco dlouhá větev stejného polymeru obsahuje alespoň 7 atomů uhlíku.

Katalyzátory používanými při výrobě homogenních interpolymery, které se používají jako složky směsí podle předmětného vynálezu, jsou metallocenové katalyzátory. Skupina

těchto metallocenových katalyzátorů zahrnuje bis(cyklopentadienylové) katalyzátorové systémy a mono(cyklopentadienylové) katalyzátorové systémy s omezenou geometrií (které se používají pro přípravu v podstatě lineárních polymerů ethylenů a  $\alpha$ -olefinů). Tyto komplexy kovů s omezenou geometrií a způsoby jejich přípravy jsou popsány v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo US 545403, podané dne 3. července 1990 (která je ekvivalentní se zveřejněnou přihláškou evropského patentu číslo EP-A-416815); v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo US 547718, podané dne 3. července 1990 (která je ekvivalentní se zveřejněnou přihláškou evropského patentu číslo EP-A-468651); v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo US 702475, podané dne 20. května 1991 (která je ekvivalentní se zveřejněnou přihláškou evropského patentu číslo EP-A-514828); a dále v patentech Spojených států amerických číslo US 5055438, US 5057475, US 5096867, US 5064802, US 5132380, US 5721185, US 5374696 a US 5470993. Obsah všech shora uvedených dokumentů je zde uveden jako odkazový materiál.

V přihlášce evropského patentu číslo EP-A-418044, zveřejněné dne 20. března 1991, jejímž ekvivalentem je přihláška patentu Spojených států amerických číslo US 07/758654 a v přihlášce patentu Spojených států amerických číslo US 07/758660, jsou popsány některé kationtové deriváty výše zmíněných katalyzátorů s omezenou geometrií, které jsou velmi užitečné jako katalyzátory polymerace olefinů. V přihlášce patentu Spojených států amerických číslo US 720041, podané dne 24. června 1991 jsou popsány některé produkty reakcí výše uvedených katalyzátorů s omezenou

geometrií s různými borany a způsob výroby těchto produktů. Patent Spojených států amerických číslo US 5453410 se týká směsí kationtových katalyzátorů s omezenou geometrií s alumoxanem, které jsou vhodné pro katalýzu polymerace olefinu. Všechny tyto dokumenty jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Skupina homogenních složek směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje ethylenové nebo  $\alpha$ -olefinové homopolymery, výhodně polyethylen nebo polypropylen, nebo výhodně interpolymery ethylenů s alespoň jedním  $\alpha$ -olefinem obsahujícím 3 až 20 atomů uhlíku a/nebo dieny obsahujícími 4 až 18 atomů uhlíku. Zvláště výhodné jsou homogenní kopolymery ethylenů, propylenů, 1-butenů, 1-hexenů, 4-methyl-1-pentenů a 1-oktenu.

## 2) Termoplastické olefiny

Termoplastické olefiny (TPO) se obvykle vyrábějí ze směsí elastomerního materiálu, jako je ethylenpropylenový kaučuk (EPM) nebo terpolymer ethylenů, propylenů a dienového monomeru, tzv. ethylenpropyldienový kaučuk (EPDM), a rigidnějšího materiálu, jako je isotaktický polypropylen. Skupina dalších složek, které je možné do směsí v závislosti na jejím dalším použití přidávat, zahrnuje olej, plniva a síťovací činidla. Termoplastické olefiny (TPO) jsou obvykle charakteristické vyrovnanou tuhostí (modulem pružnosti) a rázovou houževnatostí při nízké teplotě, dobrou chemickou odolností a širokým rozsahem teplot, při kterých je lze používat. Díky uvedeným vlastnostem se termoplastické olefiny (TPO) používají v mnoha aplikacích, například při výrobě automobilových přístrojových desek a potenciálně také při výrobě drátů a kabelů.

Polypropylen má obvykle formu isotaktického homopolymeru polypropyleny, ačkoli je možné používat i jiné formy polypropyleny (například syndiotaktický nebo ataktický polypropylen). Avšak při vytváření zde popisovaných termoplastických olefinových (TPO) směsí je rovněž možné používat polypropylenové kopolymery s vysokou rázovou houževnatostí (například takové, při jejichž výrobě se používá stupeň sekundární kopolymerace zahrnující reakci ethyleny s propylenem) a statistické kopolymery (které jsou rovněž modifikovány v reaktoru a které obvykle obsahují od 1,5 do 7 procent ethyleny kopolymerovaného s propylenem). Jako složky směsí podle předmětného vynálezu je rovněž možné použít reaktorové termoplastické olefiny (TPO). Kompletní rozbor různých polypropylenových polymerů je obsažen v *Modern Plastics Encyclopedia/89*, 1988, 65(11), 86-92, jejíž obsah je zde uveden jako odkazový materiál. Molekulová hmotnost polypropyleny používaného podle tohoto vynálezu se běžně vyjadřuje hodnotou indexu toku taveniny stanovenou podle standardu ASTM D-1238, Podmínky 230 °C/2,16 kilogramu (dříve označované jako „Podmínky (L)“ a rovněž známé jako index toku taveniny  $I_2$ ). Rychlost toku taveniny je nepřímo úměrná molekulové hmotnosti polymeru. To znamená, že čím větší je molekulová hmotnost, tím nižší je hodnota indexu toku taveniny, avšak vztah mezi těmito dvěma veličinami není lineární. Hodnota indexu toku taveniny polypropyleny používaného podle tohoto vynálezu je obvykle od 0,1 gramu/10 minut do 35 gramů/10 minut, výhodně od 0,5 gramu/10 minut do 25 gramů/10 minut a zvláště výhodně od 1 gramu/10 minut do 20 gramů/10 minut.

### 3) Styrendienové kopolymery

Skupina složek pro vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje také blokové kopolymery obsahující nenasycené monomerní jednotky kaučuků, jejichž skupina zahrnuje styrenbutadienový (SB) kopolymer, styrenisoprenový (SI) kopolymer, styrenbutadienstyrenový (SBS) kopolymer, styrenisoprenstyrenový (SIS) kopolymer,  $\alpha$ -methylstyren-butadien- $\alpha$ -methylstyrenový kopolymer a  $\alpha$ -methylstyren-isopren- $\alpha$ -methylstyrenový kopolymer, bez jakéhokoli omezení na uvedené kopolymery.

Styrenovou složkou v uvedených blokových kopolymerech je výhodně polymer nebo interpolymery styrenu a jeho analogů a homologů, včetně  $\alpha$ -methylstyrenu, a styrenů substituovaných na benzenovém jádře, výhodně styrenů methylovaných na benzenovém jádře. Výhodnými styrenovými složkami jsou styren a  $\alpha$ -methylstyren, přičemž zvláště výhodnou složkou je styren.

Skupina blokových kopolymerů s nenasycenými kaučukovými monomerními jednotkami může zahrnovat homopolymery butadienu nebo isoprenu nebo může zahrnovat kopolymery jednoho nebo obou těchto dienů s malým množstvím styrenového monomeru.

Výhodné blokové kopolymery s nasycenými kaučukovými monomerními jednotkami zahrnují alespoň jeden segment styrenové jednotky a alespoň jeden segment ethylenbutenového nebo ethylenpropylenového kopolymeru. Jako příklad výhodných blokových kopolymerů s nasycenými kaučukovými monomerními jednotkami tohoto typu je možné uvést styrenethylenbutenové kopolymery, styrenethylenpropylenové kopolymery,

styrenethylenbutenstyrenové (SEBS) kopolymery a  
styrenethylenpropylenstyrenové (SEPS) kopolymery.

Skupina složek pro vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje také statistické kopolymery obsahující nenasycené kaučukové monomerní jednotky, kterými mohou být styrenbutadienový (SB) kopolymer, styrenisoprenový (SI) kopolymer,  $\alpha$ -methylstyrenstyrenbutadienový kopolymer,  $\alpha$ -methylstyrenstyrenisoprenový kopolymer a styrenvinylpyridinbutadienový kopolymer, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

#### 4) Styrenové kopolymery

Vedle blokových a statistických styrenových kopolymerů je možné při vytváření směsí podle předmětného vynálezu použít také akrylonitrilbutadienstyrenové (ABS) polymery, styrenakrylonitrilové (SAN) polymery, kaučukem modifikované styrenové polymery, jako je polystyren s vysokou rázovou houževnatostí.

#### 5) Elastomery

Skupina elastomerů používaných při vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje kaučuky, jako je polyisopren, polybutadien, přírodní kaučuky, ethylenpropylenové kaučuky, ethylenpropylendienové (EPDM) kaučuky, termoplastické polyurethany, silikonové kaučuky, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

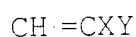
#### 6) Termosetové polymery

Skupina termosetových polymerů používaných při vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje epoxidy,

vinylesterové polymery, polyurethany, fenolické polymery, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

#### 7) Vinylhalogenidové polymery

Jako vinylhalogenidové homopolymery a kopolymery je označována skupina polymerů, ve kterých se jako stavební bloky používají vinylové struktury obecného vzorce



kde

X je vybráno ze skupiny zahrnující atom fluoru, atom chloru, atom bromu a atom jodu a

Y je vybráno ze skupiny zahrnující atom fluoru, atom chloru, atom bromu, atom jodu a atom vodíku.

Skupina vinylhalogenových polymerních složek směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje homopolymery a kopolymery vinylhalogenidů s kopolymerovatelnými monomery, jako jsou  $\alpha$ -olefiny, kterými mohou být ethylen, propylen, vinylestery organických kyselin obsahujících od 1 do 18 atomů uhlíku, například vinylacetát, vinylstearát atd.; vinylchlorid, vinylidenchlorid, symetrický dichlorethylen; akrylonitril, methakrylonitril; alkylakrylátové estery, ve kterých alkylová skupina obsahuje od 1 do 8 atomů uhlíku, jako je například methylakrylát a butylakrylát; obdobné alkylmethakrylátové estery; dialkylestery dvojsytných organických kyselin, ve kterých alkylové skupiny obsahují od 1 do 8 atomů uhlíku, jako je například dibutylfumarát, diethylmaleát atd., bez jakéhokoli omezení na uvedený výčet sloučenin.

Výhodnými vinylhalogenovými polymery jsou homopolymery nebo kopolymery vinylchloridu nebo vinylidenchloridu. Polyvinylchloridové polymery (PVC) je možné dále rozdělit do dvou skupin podle stupně jejich rigidity. Existují tzv. „rigidní“ polyvinylchloridy (PVC) a tzv. „flexibilní“ polyvinylchloridy (PVC). Flexibilní polyvinylchloridy (PVC) se od rigidních polyvinylchloridů (PVC) primárně liší přítomností a množstvím změkčovadel ve struktuře polymeru. Flexibilní polyvinylchloridy (PVC) mají obvykle zlepšenou zpracovatelnost, menší pevnost v tahu a větší tažnost než rigidní polyvinylchloridy (PVC).

Z uvedených vinylidenchloridových homopolymerů a kopolymerů (PVDC) jsou obvykle komerčně využívány a nejvýhodnější kopolymery s vinylchloridem, akryláty nebo nitrily. Pravděpodobně nejpozoruhodnějšími vlastnostmi různých vinylidenchloridových homopolymerů a kopolymerů (PVDC) jsou jejich malá propustnost plynů a kapalin, bariérové vlastnosti a chemická odolnost.

Skupina složek používaných při vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje také různé polyvinylchloridové (PVC) a polyvinylidenchloridové (PVDC) směsi obsahující malé množství dalších složek, které se do nich přidávají, aby změnilly jejich vlastnosti. Skupina těchto složek zahrnuje polystyren, styrenové kopolymery, polyolefiny, včetně homo- a kopolymerů obsahujících polyethylen a/nebo polypropylen a další ethylen- $\alpha$ -olefinové kopolymery, polyakrylové polymery, polymery obsahující butadien, jako jsou butadienakrylonitrilstyrenové terpolymery (ABS) a methakrylátbutadienstyrenové terpolymery (MBS) a chlorované

polyethylenové polymery (CPE), bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

Skupina vinylhalogenových polymerních složek používaných při vytváření směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje také chlorované deriváty polyvinylchloridu (PVC), které se obvykle vyrábějí dodatečnou chlorací základního polymeru a jsou známy jako chlorované polyvinylchloridy (PVC), (CPVC). Ačkoli chlorované polyvinylchloridy (CPVC) jsou odvozené od polyvinylchloridů (PVC) a mají s nimi společné některé charakteristické vlastnosti, chlorované polyvinylchloridy (CPVC) jsou jedinečné polymery, které mají mnohem vyšší teplotu tání v rozmezí od 410 do 450 °C a vyšší teplotu zesklnění v rozmezí od 115 do 135 °C (od 239 do 275 °F) než polyvinylchlorid (PVC).

#### 8) Technické termoplasty

Skupina technických termoplastů zahrnuje polymethylmethakrylát (PMMA), polyamidy, polyacetal, polystyren (jak ataktický, tak syndiotaktický), polykarbonát, termoplastické polyurethany, polysiloxany, polyfenylenoxid (PPO) a aromatické polyestery, bez jakéhokoli omezení na tento výčet.

#### Další přísady

Interpolymery používané při vytváření směsí podle předmětného vynálezu a/nebo směsí podle předmětného vynálezu mohou zahrnovat také další přísady jako antioxidační činidla (například stericky bráněné fenoly jako je například výrobek Irganox<sup>®</sup> 1010), fosfity (například výrobek Irgafos<sup>®</sup> 168),

stabilizační činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, činidla zvyšující přilnavost (například polyisobutylene), antiblokovací přísady, barviva, pigmenty, plniva, přičemž tyto látky je možné používat v takovém rozsahu, který nijak nekoliduje se zlepšením vlastností směsí podle předmětného vynálezu.

Výhodnými anorganickými plnivými jsou iontové anorganické materiály. Jako příklad výhodného anorganického plnidla je možné uvést mastek, uhličitan vápenatý, trihydát oxidu hlinitého, skleněná vlákna, mramorový prach, cementový prach, jíla, živec, oxid křemičitý nebo sklo, mikronizovaný oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, hydroxid hořečnatý, oxid cínu obohacený indiem, oxid antimonu, oxid zinečnatý, síran barnatý, křemičitan hlinitý, křemičitan vápenatý, oxid titaničitý, titanáty, skleněné mikrokuličky nebo křída. Z uvedených plniv jsou zvláště výhodné síran barnatý, mastek, uhličitan vápenatý, oxid křemičitý nebo sklo, skleněná vlákna, oxid hlinitý, oxid titaničitý a směsi uvedených sloučenin. Skupina nejvýhodnějších anorganických plniv zahrnuje mastek, uhličitan vápenatý, síran barnatý, skleněná vlákna nebo jejich směsi. Písady jako jsou plniva rovněž hrají svojí roli při estetických vlastnostech konečného výrobku, protože zajišťují jeho lesklý nebo matný vzhled.

Tyto přísady se používají v množstvích potřebných pro zajištění jejich dostatečné účinnosti, která jsou odborníkovi v dané oblasti známa. Tak například množství použitého antioxidačního činidla je tak velké, aby zabránilo oxidaci daného polymeru nebo polymerní směsi při teplotě a okolních podmínkách během skladování a konečném používání těchto

polymerů. Takovéto množství antioxidantních činidel se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,01 do 10 hmotnostních procent, výhodně od 0,05 do 5 hmotnostních procent, výhodněji od 0,1 do 2 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru nebo polymerní směsi. Podobně kterákoli z ostatních uvedených přísad se používá v množství potřebném pro zajištění její dostatečné účinnosti, jako je množství potřebné pro zajištění antiblokovacích vlastností daného polymeru nebo dané polymerní směsi, množství potřebné pro výrobu polymeru nebo polymerní směsi s požadovaným obsahem plniv pro dosažení požadovaného výsledku, množství barviva nebo pigmentu potřebné pro dosažení požadovaného zbarvení. Uvedené přísady je možné vhodně používat v množství od 0,05 do 50 hmotnostních procent, výhodně od 0,1 do 35 hmotnostních procent a výhodněji od 0,2 do 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost daného polymeru nebo polymerní směsi. Avšak v případě uvedených plniv je možné je používat v množství až 90 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost daného polymeru nebo polymerní směsi. Výhodná množství anorganických plniv jsou závislá na požadovaném konečném použití polymerní směsi podle předmětného vynálezu obsahující tato plnidla.

Tak například při výrobě podlahových, nástěnných nebo stropních dlaždic je množství anorganického(ých) plniva (B) výhodně od 50 do 95 hmotnostních procent, výhodněji od 70 do 90 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek (A) a (B). Na druhou stranu, při výrobě podlahových, nástěnných nebo stropních fólií je množství anorganického(ých) plniva (B) výhodně od 10 do 70 hmotnostních procent, výhodněji od 15 do 50 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek (A) a (B). Pro některé aplikace je výhodný

obsah plniv od 40 do 90 hmotnostních procent, výhodněji od 55 do 85 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek (A) a (B).

Dále je možné používat činidla napomáhající toku a dispergaci vodivých přísad, přičemž skupina těchto činidel zahrnuje titanáty a zirkonáty, různé zpracovávací oleje a nízkomolekulární polymery a vosky, jako je polyethylenoxid, a organické soli, jako je stearát zinečnatý a stearát vápenatý.

#### Příprava a použití konečných směsí

Interpolymery  $\alpha$ -olefinových monomerů s jedním nebo více vinylovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinylovými nebo vinylidenovými monomery obsahující vodivé přísady nebo přísady s vysokou magnetickou permeabilitou, které jsou předmětem tohoto vynálezu, je možné používat samostatně nebo ve formě matečné směsi nebo jako koncentrát pro přidávání do dalších polymerů, nebo jako nanosenou vrstvu na mnoha různých výrobcích. Tyto směsi je možné zpracovat tepelně nebo v roztoku a je možné je modifikovat příslušným množstvím modifikačního činidla, aby měly malou nebo velkou vodivost, v závislosti na konkrétním použití uvedených směsí.

Směsi podle předmětného vynálezu je možné vyrábět jakýmkoli běžně používaným způsobem, přičemž tyto způsoby zahrnují suché smísení jednotlivých složek a jejich následné promíchání nebo slučování v tavenině, které probíhá buď přímo v extruderu nebo míchacím kalandru používaném pro výrobu

konečného výrobku (například automobilové součástky), nebo předběžným promícháním jednotlivých složek v tavenině v odděleném extruderu nebo míchacím kalandru (například v mísiči Banbury), nebo smísením v roztoku, nebo tlakovým tvarováním, nebo kalandrováním. Kromě zpracování v tavenině, je možné použít i zpracování v roztoku, přičemž toto zpracování zahrnuje promíchání rozpuštěných polymerů nebo disperzí, jako jsou latexy nebo koloidy, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

Existuje mnoho způsobů tvarování, které je možné použít pro vytváření užitečných výrobků nebo částí vyrobených ze směsí podle předmětného vynálezu. Skupina takových způsobů zahrnuje odlévání z roztoku, tepelné tvarování a různé způsoby vstřikování (jako například způsoby popsané v *Modern Plastics Encyclopedia/89*, 1988, 65(11), 264-268 v kapitole „Introduction to Injection Molding“ a v kapitole „Injection Molding Thermoplastics“ na straně 270-271, jejichž obsah je zde uveden jako odkazový materiál) a vyfukování (jako například způsoby popsané v *Modern Plastics Encyclopedia/89*, 1988, 65(11), 217-218 v kapitole „Extrusion-Blow Molding“, jejíž obsah je zde uveden jako odkazový materiál) a vytlačování profilů, vytlačování fólií, výrobu plochých fólií, koextruzi a vícevrstvé vytlačování, kovstřikování, laminování, vyfukování fólií.

Směsi podle předmětného vynálezu mohou být použity pro vytváření expandovatelných nebo pěnitelných částic, tvarovatelných pěnových částic nebo kuliček a výrobků vytvořených expanzí a/nebo shlukováním a svářením těchto částic.

Směsi podle předmětného vynálezu mohou být použity pro vytváření pěnových struktur, které mohou mít jakýkoli známý fyzický tvar, jako je fólie, deska, profily, tyče nebo podlouhlé polotovary. Dalšími užitečnými formami jsou expandovatelné nebo pěnitelné částice, tvarovatelné pěnové částice nebo kuličky a výrobky vytvořené expanzí a/nebo shlukováním a svážením těchto částic.

Vynikající popis způsobů výroby ethylenových polymerních pěnových struktur a jejich zpracování je popsán ve statí „Polyolefin Foam“, v kapitole 9 publikace *Handbook of Polymer Foams and Technology* (editoři D. Klempner a K. C. Frisch) vydané nakladatelstvím Hanser Publishers, Mnichov, Vídeň, New York, Barcelona (1991), která je zde uvedena jako odkazový materiál.

Pěnové struktury je možné vyrábět běžným způsobem extruzního napěňování. Uvedená pěnová struktura se obvykle vyrábí zahříváním směsí podle předmětného vynálezu do formy změkklého nebo roztaveného polymerního materiálu, smícháním tohoto polymerního materiálu s nadouvadlem pro vytvoření pěnitelného gelu a extrudováním tohoto gelu skrz štěrbinu za tvorby pěnového produktu. Před smícháním s nadouvadlem je polymerní materiál zahřát na teplotu rovnou nebo vyšší než je jeho teplota zesklnění nebo teplota tání. Nadouvadlo může být zabudováno nebo vmícháno do roztaveného polymerního materiálu jakýmikoli známými prostředky, jako je extruder, mísič, mixér apod. K mísení nadouvadla s roztaveným polymerem dochází za zvýšeného tlaku, který je dostatečný k tomu, aby zabránil podstatné expanzi roztaveného polymerního materiálu a aby bylo

možné homogenně rozptýlit dané nadouvadlo v celém objemu taveniny. Případně může být do uvedené taveniny polymeru přimícháno nukleační činidlo nebo může být toto nukleační činidlo smícháno s polymerním materiálem za sucha před jeho změkčováním nebo tavením. Výše zmíněný pěnitelný gel je obvykle ochlazován na nižší teplotu, aby se optimalizovaly fyzikální charakteristiky uvedené pěnové struktury. Tento gel je následně extrudován nebo dopravován skrz štěrbinu požadovaného tvaru do zóny se sníženým nebo nízkým tlakem za tvorby pěnové struktury. Tlak v zóně s nízkým tlakem je nižší, než tlak, při kterém je daný pěnitelný gel uchováván před jeho extrudováním skrz štěrbinu. Tento nízký tlak může být vyšší než atmosférický tlak nebo nižší než atmosférický tlak (vakuum), ale výhodně má úroveň atmosférického tlaku.

Pěnové struktury podle předmětného vynálezu mohou být vytvářeny ve formě shluknutých pásů extrudováním směsí podle předmětného vynálezu skrz štěrbinu s několika otvory. Otvory ve štěrbině jsou uspořádány tak, aby během procesu vytváření pěnové struktury došlo ke kontaktu mezi sousedními proudy roztaveného exudátu a aby dotýkající se povrchy k sobě vzájemně přilnuly s takovou přilnavostí, která vede ke vzniku homogenní pěnové struktury. Proudů roztaveného exudátu, které opouštějí štěrbinu mají formu pásů nebo profilů, které podle potřeby pěnění, shlukují se nebo se spolu spojují za vzniku homogenní struktury. Podle potřeby by měly jednotlivé shluknuté pásy nebo profily zůstat spojené do homogenní struktury, aby se zabránilo delaminaci pásu při jeho namáhání, kterému je vystaven při výrobě, tvarování a používání dané pěnové struktury. Přístroje a způsoby výroby pěnových struktur ve formě shluknutého pásu jsou popsány v patentech Spojených

států amerických číslo US 3573152 a US 4824720, které jsou zde oba uvedeny jako odkazový materiál.

Pěnové struktury podle předmětného vynálezu je možné vytvářet také způsobem sběrného extrudování, které bylo popsáno v patentu Spojených států amerických číslo US 4323528, který je zde uveden jako odkazový materiál. Tímto způsobem se vyrábějí nízkohustotní pěnové struktury, které mají velké postranní průřezové oblasti, přičemž tento způsob zahrnuje: 1) tvorbu gelu směsí podle tohoto vynálezu a nadouvadla za zvýšeného tlaku a při teplotě, při které je viskozita tohoto gelu dostatečná k udržení nadouvadla když je gel ponechán expandovat; 2) extrudování vzniklého gelu do pohotovostní zóny, ve které je udržována teplota a tlak, které neumožňují tomuto gelu pěnit, přičemž tato pohotovostní zóna zahrnuje výstupní štěrbinu určující vyústění otvoru do zóny se sníženým tlakem, ve které tento gel pění, a otevíratelný uzávěr, který uzavírá otvor štěrbiny; 3) pravidelné otevírání uvedeného otevíratelného uzávěru; 4) v podstatě souběžné působení mechanického tlaku vytvářeného pohyblivým plunžrem na gel pro jeho vytlačení z pohotovostní zóny skrz otvor štěrbiny do zóny se sníženým tlakem takovou rychlostí, která je větší než rychlost, při které dochází k výraznému pění v otvoru štěrbiny a která je zároveň menší než rychlost, při které dochází ke vzniku výrazných nepravidelností v průřezové oblasti nebo tvaru; a 5) ponechání vytlačeného gelu alespoň v jednom směru volně expandovat za vzniku výsledné pěnové struktury.

Pěnové struktury podle tohoto vynálezu je možné vyrábět také ve formě nesíťovaných pěnových částic vhodných pro

tvárování do různých výrobků. Při způsobu výroby těchto pěnových částic se používají oddělené polymerní částice, jako jsou granule nebo pelety, přičemž tento způsob zahrnuje suspendování uvedených částic v kapalném médiu, ve kterém jsou tyto částice v podstatě nerozpustné, jako je voda; impregnaci suspendovaných částic nadouvadlem přiváděním nadouvadla do uvedeného kapalného média, které probíhá za zvýšeného tlaku a při zvýšené teplotě v autoklávu nebo jiné ocelové tlakové nádobě; rychlé převedení směsi obsažené v autoklávu nebo jiné ocelové tlakové nádobě do místa s atmosférickým nebo sníženým tlakem, čímž dojde k expanzi částic a vytvoření požadovaných pěnových částic. Tento způsob je dobře popsán v patentech Spojených států amerických číslo US 4379859 a US 4464484, které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Při způsobu odvozeného od způsobu popsaného v předcházejícím odstavci je možné suspendované pelety impregnovat nejprve styrenem, čímž dojde k vytvoření roubovaného interpolymerní směsi podle předmětného vynálezu, který je následně impregnován nadouvadlem. Částice interpolymerní polyethylenu a polystyrenu jsou ochlazeny a odstraněny z výše uvedené tlakové nádoby v podstatě v neexpandovaném stavu. Následně dochází k expanzi a tvarování těchto částic běžným způsobem tvarování expandovaných polystyrenových částic. Způsob výroby částic interpolymerní polyethylenu a polystyrenu je popsán v patentu Spojených států amerických číslo US 4168353, který je zde uveden jako odkazový materiál.

Uvedené pěnové částice je následně možné tvarovat jakýmkoli známým způsobem, jako je způsob zahrnující naplnění

formy pěnovými částicemi, stlačení formy tak, aby došlo ke stlačení částic a zahřívání částic, například párou, pro dosažení jejich shluknutí a svaření, čímž dojde k vytvoření požadovaného výrobku. Před naplněním formy částicemi je případně možné částice za zvýšeného tlaku a při zvýšené teplotě impregnovat vzduchem nebo dalším nadouvadlem. Dále je možné částice před jejich plněním do formy zahřát. Poté mohou být pěnové částice tvarovány do bloků nebo tvarovaných výrobků s využitím vhodných, v dané oblasti známých, způsobů tvarování. (Některé z těchto způsobů jsou popsány v patentech Spojených států amerických číslo US 3504068 a US 3953558.) Vynikající popisy shora uvedených postupů a způsobů tvarování jsou uvedeny ve výše uvedené publikaci na stranách 191, 197-198 a 227-229 (C. P. Park), jejichž obsahy jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Skupina nadouvadel vhodných pro vytváření pěnových struktur podle předmětného vynálezu zahrnuje anorganická činidla, organická nadouvadla a chemická nadouvadla. Skupina vhodných anorganických nadouvadel zahrnuje oxid uhličitý, dusík, argon, vodu, vzduch a helium. Skupina organických nadouvadel zahrnuje alifatické uhlovodíky obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, alifatické alkoholy obsahující 1 až 3 atomy uhlíku a zcela nebo částečně halogenované alifatické uhlovodíky obsahující 1 až 4 atomy uhlíku. Skupina alifatických uhlovodíků zahrnuje methan, ethan, propan, n-butan, isobutan, n-pentan, isopentan, neopentan. Skupina alifatických alkoholů zahrnuje methanol, ethanol, n-propanol a isopropyl alkohol. Skupina zcela nebo částečně halogenovaných alifatických uhlovodíků zahrnuje fluorované uhlovodíky, chlorované uhlovodíky a fluorchlorované uhlovodíky. Jako

příklad flurovaného uhlovodíku je možné uvést methylfluorid, pefluormethan, ethylfluorid, 1,1-difluorethan (HFC-152a), 1,1,1-trifluorethan (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluorethan (HFC-134a), pentafluorethan, difluormethan, perfluorethan, 2,2-difluorpropan, 1,1,1-trifluorpropan, perfluorpropan, dichlorpropan, difluorpropan, perfluorbutan, perfluorcyklobutan. Skupina částečně halogenovaných chlorovaných uhlovodíků a chlorfluorovaných uhlovodíků vhodných pro použití podle předmětného vynálezu zahrnuje methylchlorid, methylenchlorid, ethylchlorid, 1,1,1-trichlorethan, 1,1-dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b), 1-chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b), 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan (HCFC-123) a 1-chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan (HCFC-124). Skupina zcela halogenovaných chlorfluorovaných uhlovodíků zahrnuje trichlorfluormethan (CFC-11), dichlordifluormethan (CFC-12), trichlortrifluorethan (CFC-113), 1,1,1-trifluorethan, pentafluorethan, dichlortetrafluorethan (CFC-114), chlorheptafluorpropan a dichlorhexafluorpropan. Skupina chemických nadouvadél zahrnuje azodikarbonamid, azodiisobutyronitril, benzensulfonhydrazid, 4,4-oxybenzensulfonylsemikarbazid, p-toluensulfonylsemikarbazid, azodikarboxylát barnatý, N,N'-dimethyl- N,N'-dinitrosotereftalamid a trihydrazinotriazin. Skupina výhodných nadouvadél zahrnuje isobutan, HFC-152a a směsi uvedených sloučenin.

Množství nadouvadél přidávaných do roztaveného polymerního materiálu pro vytvoření polymerního gelu vytvářejícího pěnu je od 0,2 do 5,0 molů/kilogram polymeru, výhodně od 1,0 do 2,5 molů/kilogram polymeru.

Pro zvýšení nebo zrychlení propustnosti nadouvadla z pěny a vzduchu do pěny mohou být pěny perforovány. Pěny mohou být perforovány tak, aby vytvářely kanálky procházející skrz celý objem pěny z jednoho povrchu na druhý nebo procházející jen skrz část objemu pěny. Tyto kanálky mohou od sebe být vzdáleny až přibližně 2,5 centimetru, výhodně až přibližně 1,3 centimetru. Uvedené kanálky se vyskytují v podstatě na celém povrchu dané pěny a výhodně jsou homogenně rozloženy po celém povrchu. V pěnách podle tohoto vynálezu mohou být použita stabilizační činidla výše popsaného typu v kombinaci s perforací, čímž je umožněno urychlení propustnosti nebo uvolňování nadouvadla za současného zachování rozměrově stabilní pěny. Vynikající popisy způsobů perforace pěny jsou obsaženy v patentech Spojených států amerických číslo US 5424016 a US 5585058, které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Do pěnové struktury podle předmětného vynálezu můžou být přidávány různé přísady jako jsou stabilizační činidla, nukleační činidla, anorganická plniva, pigmenty, antioxidační činidla, zachycovače kyselin, činidla absorbující ultrafialové záření, retardéry hoření, činidla pro zlepšení zpracovatelnosti, činidla pro zlepšení extrudovatelnosti.

Pro zlepšení rozměrové stability může být do pěnových struktur podle předmětného vynálezu přidáváno stabilizační činidlo. Skupina výhodných stabilizačních činidel zahrnuje amidy a estery mastných kyselin obsahujících 10 až 24 atomů uhlíku. Stabilizační činidla tohoto typu byla popsána v patentech Spojených států amerických číslo US 3644230 a US 4214054, které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál.

Skupina nejvýhodnějších stabilizačních činidel zahrnuje stearylstearamid, monostearát glycerolu, monobehenát glycerolu a monostearát sorbitolu. Obvykle se uvedená stabilizační činidla používají v množstvích od 0,1 do 10 dílů na 100 dílů polymeru.

Pěnové struktury podle tohoto vynálezu vykazují vynikající rozměrovou stabilitu. Výhodné pěnové struktury si zachovávají po měsíci 80 nebo více procent původního objemu, přičemž původní objem se měří do 30 sekund po expanzi pěny. Objem pěny je stanovován vhodnou metodou, jako je například měření objemu vytlačené vody.

Dále mohou být do pěnových struktur podle tohoto vynálezu přidávána nukleační činidla pro regulaci velikosti buněk pěny. Skupina výhodných nukleačních činidel zahrnuje anorganické sloučeniny, jako je uhličitán vápenatý, mastek, jííl, oxid titaničitý, oxid křemičitý, síran barnatý, křemelinu, směs kyseliny citronové a hydrogenuhličitánu sodného. Množství použitého nukleačního činidla se může pohybovat v rozmezí od 0,01 do 5 hmotnostních dílů činidla na 100 hmotnostních dílů polymeru.

Pěnové struktury podle předmětného vynálezu mohou být v podstatě nesítované nebo nesítované. Alkenylaromatický polymerní materiál zahrnující pěnovou strukturu podle předmětného vynálezu je v podstatě nesítovaný. Uvedená pěnová struktura neobsahuje více než 5 procent gelu, stanoveno podle standardu ASTM D-2765-84 Metodou A. Je přípustný mírný stupeň síťování, ke kterému dochází přirozenou cestou bez použití síťovacích činidel nebo záření.

Pěnová struktura podle předmětného vynálezu může být také v podstatě síťovaná. Síťování může být vyvoláno síťovacím činidlem nebo zářením. Vyvolání síťování a vystavení zvýšené teplotě pro dosažení napěnění nebo expanze může probíhat souběžně nebo v postupném sledu. Pokud se používá síťovací činidlo, je zahrnováno do polymerního materiálu stejným způsobem jako chemické nadouvadlo. Dále, pokud se používá síťovací činidlo, je roztavený pěnitelný polymerní materiál zahřát nebo vystaven teplotě výhodně nižší než 150 °C, aby se zabránilo rozkladu použitého síťovacího činidla nebo nadouvadla a aby se zabránilo předčasnému síťování. Pokud se používá radiační síťování, je roztavený pěnitelný polymerní materiál zahřát nebo vystaven teplotě výhodně nižší než 160 °C, aby se zabránilo rozkladu použitého nadouvadla. Uvedený pěnitelný roztavený materiál je následně extrudován nebo dopravován skrz štěrbinu požadovaného tvaru za vzniku pěnitelné struktury, která je následně při zvýšené teplotě (obvykle při teplotě 150-250 °C), například v peci, ponechána síťovat a expandovat za vzniku pěnové struktury. Pokud se používá radiačního síťování, je uvedená pěnitelná struktura ozářena, aby došlo k síťování polymerního materiálu, který se následně ponechá expandovat při zvýšené teplotě, jak bylo popsáno výše. Pěnové struktury podle předmětného vynálezu mohou být výhodně vytvářeny ve tvaru fólií nebo tenkých desek shora popsaným způsobem zahrnujícím buď použití síťovacích činidel nebo záření.

Pěnové struktury podle předmětného vynálezu je rovněž možné tvarovat do souvislých deskových struktur pomocí extruzního procesu používající podélnou štěrbinu, jak vyplývá ze zveřejněné přihlášky britského patentu číslo GB 2145961A.

Při tomto procesu se v extruderu mísí polymer podle tohoto vynálezu, rozložitelné nadouvadlo a síťovací činidlo; vzniklá směs se zahřívá, aby došlo k síťování polymeru a rozkladu nadouvadla v podélné štěrbině; a tato pěnová struktura je tvarována a odváděna skrz uvedenou štěrbinu, přičemž oblast, kde dochází ke styku pěnové struktury a štěrbinu je mazána vhodným mazadlem.

Pěnové struktury podle předmětného vynálezu mohou mít rovněž podobu síťovaných pěnových částic vhodných pro tvarování do výrobků. Při způsobu výroby těchto pěnových částic se používají oddělené polymerní částice, jako jsou granule nebo pelety, přičemž tento způsob zahrnuje suspendování uvedených částic v kapalném médiu, ve kterém jsou tyto částice v podstatě nerozpustné, jako je voda; impregnaci suspendovaných částic síťovacím činidlem a nadouvadlem, která probíhá za zvýšeného tlaku a při zvýšené teplotě v autoklávu nebo jiné ocelové tlakové nádobě; rychlé převedení směsi obsažené v autoklávu nebo jiné ocelové tlakové nádobě do místa s atmosférickým nebo sníženým tlakem, čímž dojde k expanzi částic a vytvoření požadovaných pěnových částic. Jinou verzí tohoto způsobu je postup zahrnující impregnaci polymeru nadouvadlem, ochlazení vzniklé směsi, vyprázdnění tlakové nádoby a následnou expanzi směsi zahřátím nebo pomocí páry. K impregnaci pelet polymeru nadouvadlem může docházet v suspenzi nebo případně v bezvodém stavu. Expandovatelné částice poté expandují zahřátím párou a jsou tvarovány běžnými způsoby tvarování expandovatelných polystyrenových pěnových částic.

Uvedené pěnové částice je následně možné tvarovat jakýmkoli známým způsobem, jako je způsob zahrnující naplnění formy pěnovými částicemi, stlačení formy tak, aby došlo ke stlačení částic a zahřívání částic, například párou, pro dosažení jejich shluknutí a svaření, čímž dojde k vytvoření požadovaného výrobku. Před naplněním formy částicemi je případně možné kuličky zahřát vzduchem nebo dalším nadouvadlem. Vynikající popisy shora uvedených postupů a způsobů tvarování jsou uvedeny ve výše uvedené publikaci na stranách 227-233 (C. P. Park) a v patentech Spojených států amerických číslo US 3886100, US 3959189, US 4168353 a US 4429059. Tyto pěnové částice je možné vyrobit také tak, že se ve vhodném mísicím zařízení nebo extruderu připraví směs polymeru, síťovacího činidla a rozložitelných směsí a vzniklá směs se tvaruje do podoby pelet, které se poté zahřívají, aby došlo k jejich síťování a expanzi.

Při jiném způsobu vytváření síťovaných pěnových částic vhodných pro vytváření tvarovaných výrobků, se v podstatě statistický interpolymerní materiál roztaví a smísí s fyzikálním nadouvadlem v běžném zařízení pro extruzi pěny, aby došlo k vytvoření v podstatě souvislého pěnového pásu. Tento pás je granulován nebo peletován za vzniku pěnových částic, které jsou následně síťovány pomocí záření. Vzniklé síťované pěnové částice mohou být následně shlukovány a tvarovány za vzniku různých tvarovaných výrobků, jak již bylo popsáno výše pro jiné způsoby zahrnující pěnové částice. Kromě popsaného způsobu existují ještě další, které byly popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 3616365 a ve shora uvedené publikaci na straně 224-228 (C. P. Park).

Uvedená pěnová struktura může být vytvořena dvěma různými způsoby tak, že má formu podlouhlého polotovaru, přičemž jeden z těchto způsobů zahrnuje použití síťovacího činidla, zatímco při druhém způsobu dochází k síťování působením záření.

Uvedená pěnová struktura může být vytvořena tak, že má formu podlouhlého polotovaru postupem, který zahrnuje smísení v podstatě statistického interpolymerního materiálu, síťovacího činidla a chemického nadouvadla za tvorby desky, zahřátí vzniklé směsi ve formě tak, aby síťovací činidlo mohlo síťovat polymerní materiál a aby mohlo dojít k rozkladu nadouvadla a expanzi způsobené uvolněním tlaku ve formě. Podlouhlý polotovar vzniklý po uvolnění tlaku může být případně znovu zahřát, čímž se dosáhne jeho další expanze.

Síťované fólie je možné vyrábět buď ozařováním polymerní fólie svazkem paprsků o vysoké energii nebo zahřátím polymerní fólie obsahující chemické síťovací činidlo. Vzniklá síťovaná polymerní fólie se krájí do požadovaného tvaru a impregnuje dusíkem za zvýšeného tlaku a při teplotě vyšší než je teplota měknutí daného polymeru; uvolněním tlaku dochází k nukleaci bublin a určité expanzi uvnitř fólie. Fólii je možné znovu zahřát za sníženého tlaku na teplotu vyšší než je teplota měknutí a následným uvolněním tlaku se umožní expanze pěny.

Tato pěnová struktura má hustotu menší než 250 kilogramů/m<sup>3</sup>, výhodně menší než 100 kilogramů/m<sup>3</sup>, a výhodněji v rozmezí od 10 do 70 kilogramů/m<sup>3</sup>. Velikost buněk v uvedené pění je od 0,05 do 5,0 milimetrů, výhodně od 0,2 do 2,0 milimetrů a výhodněji od 0,3 do 1,8 milimetru, jak vyplývá ze stanovení prováděných podle standardu ASTM D-3576.

Uvedená pěnová struktura může mít jakýkoli známý fyzický tvar, jako je fólie, tyč, deska a profily. Uvedená pěnová struktura může být rovněž formována tvarováním expandovatelných částic do kteréhokoli z výše uvedených tvarů nebo jakéhokoli dalšího tvaru.

Tato pěnová struktura může zahrnovat jak uzavřené, tak otevřené buňky. Výhodně uvedená pěna obsahuje 80 nebo více procent uzavřených buněk, jak vyplývá z měření podle standardu ASTM D-2586-A.

Pěny podle předmětného vynálezu poskytují ochranu elektronickým součástkám před jejich poškozením elektrostatickým výbojem (ESD). Skupina konkrétních antistatických nebo vodivých výrobků vyrobených ze směsí podle předmětného vynálezu zahrnuje výplňové obaly hotového elektronického zboží (jako jsou rohové bloky, výstuhy, sedla, sáčky, vaky, obálky, přebaly, prokládací materiály, enkapsulace); výrobky pro balení nebo ochranu výbušných materiálů nebo zařízení v prostředích, kde jiskřivé výboje mohou snadno způsobit výbuch; výrobky pro přenášení materiálu (jako jsou misky, dílenské truhlíky, dílenské podložky, vložky do dílenských truhlíků a přepážky do dílenských truhlíků, postranice, ucpávky, desky, rozpěrky součástek a oddělovače součástek); doplňky pracovních stanic (jako jsou krycí desky, vrchní kryty pracovních stolů, rohože, výplňový materiál sedadel); vodivé stélky obuvi. Pěny podle předmětného vynálezu je rovněž možné využívat v následujících aplikacích, jejichž skupina zahrnuje: těsnicí vložky, průchodky, ucpávky; stínění Faradayovou klecí; vložky používané přímo v elektrickém vedení; postranní tyče pro spojení okraju; tlumení hluku

vycházejícího z psacích strojů a počítačových tiskáren; vodivé výplně sedadel; statický řidicí pult a rohože; podkladový materiál pod koberce (zejména pod automobilové koberce); vložky do pouzder displejů; vycpávky pouzder řízených střel; držák vojenských střel; blokování a rozpírání různých předmětů během jejich přepravy; ochrana a balení zboží; podložky do automobilů proti chrastění; těsnění, lékařské přístroje; podložky na místa přicházející do kontaktu z kůží; vyplněné palety; podložky izolující vibrace. Avšak je třeba mít na zřeteli, že použití pěn podle předmětného vynálezu není omezeno pouze na shora uvedené příklady.

Kromě pěn, mohou směsi podle předmětného vynálezu nalézt uplatnění při všech aplikacích, při nichž je vyžadováno rozptýlení statického náboje nebo elektrická vodivost nebo, absorpce elektromagnetické energie a jejichž skupina zahrnuje, ale není omezena na:

- 1) tvarované výrobky jako jsou hračky, těsnicí vložky, fólie a desky, součástky do fotokopírovacích strojů; vrstvy nanesené na polymerním základním materiálu, papíru, kůži, látkách a anorganických stavebních materiálech; pěny pro tlumení hluku, vibrací a pro tepelné izolace; vlnité krabice; fólie a cívky pro navíjení fólií, spojky a svorky;
- 2) výrobky používané v dopravních prostředcích, jejichž skupina zahrnuje palivové nádrže, nárazník, přístrojové desky, střešní desky, vnitřní a vnější lemování a kryty, sloupky, výstelky používané na korbách nákladních automobilů, sedadlové systémy, pneumatiky, hnací řemeny, elektrické konektory, kryty, trubkové vedení, systémy tlumení energie, jako jsou pěnové systémy tlumení

energie, benzinové nádrže a zapalovací kabely, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady;

3) konstrukční materiály, jejichž skupina zahrnuje podlahové systémy, jako jsou rohože, koberce a podlažní dlaždice pod koberce, asfalt, betonové desky pracovních stolů a pultové desky;

4) stínění elektromagnetické interference (EMI) například v drátech a kabelech, mobilních telefonech, krytech počítačů, monitorů, projekčních zařízení, počítačových tiskáren, fotokopírovacích zařízeních, v automobilových výrobcích a pro použití při hustém balení elektroniky v telekomunikačním prostředí;

5) dráty a kabely pro vysoko-, středně- a nízkonapěťové užití, při konkrétních aplikacích využívající stejnosměrný nebo střídavý proud; pro homogenizaci vodičů při stínění proti bleskům, které se používá pro podzemní telekomunikační kabely;

6) trvanlivé a elektronické zboží, jako například zařízení pro přemísťování pevných látek a dopravníkové pásy, hroty křídlových směrovek a nosníky motorů, přistávací podvozky;

7) lékařské/oděvní výrobky, jejichž skupina zahrnuje obuv, jako jsou boty, pantofle, holínky; a přikrývky, rukavice a rukavice pro dálkovou manipulaci;

8) vícevrstvé struktury, jejichž skupina zahrnuje vícevrstvé desky a fólie, výrobky vyrobené kovstříkovacím tvarováním, lamináty, vlákna, povlaky, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady;

9) lepidla;

10) elektromotoricky potažené plasty, jako jsou elektrostaticky barvené plasty a elektropokovené plasty;

- 11) pojiva vodivých inkoustů, papíru do tiskáren; a
- 12) topné zařízení.

Vlastnosti jednotlivých složek směsi a výsledné směsi

a) Ethylenvinyllové nebo ethylenvinylidenové interpolymery

Interpolymery jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů s jedním nebo více vinyllovými nebo vinylidenovými aromatickými monomery a/nebo jedním nebo více stericky bráněnými alifatickými nebo cykloalifatickými vinyllovými nebo vinylidenovými monomery podle předmětného vynálezu jsou v podstatě statistické polymery. Tyto interpolymery obvykle obsahují od 0,5 do 65 molárních procent, výhodně od 1 do 55 molárních procent, výhodněji od 2 do 50 molárních procent alespoň jednoho vinyllového nebo vinylidenového aromatického monomeru a/nebo stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinyllového nebo vinylidenového monomeru a od 35 do 99,5 molárních procent, výhodně od 45 do 99 molárních procent, výhodněji od 50 do 98 molárních procent alespoň jednoho  $\alpha$ -olefinu obsahujícího od 2 do 20 atomů uhlíku.

Číselně střední molekulová hmotnost ( $M_n$ ) těchto interpolymérů je obvykle větší než 1000, výhodně v rozmezí od 5000 do 1000000, výhodněji v rozmezí od 10000 do 500000.

Hodnota indexu toku taveniny ( $I_2$ ) interpolymeru(ů) použitelného(ých) podle tohoto vynálezu je obvykle od 0,01 do 1000 gramů/10 minut, výhodně od 0,1 do 100 gramů/10 minut, výhodněji od 0,5 do 50 gramů/10 minut.

Polydisperzní poměr hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ )

interpolymeru(ů) použitelného(ých) podle předmětného vynálezu nabývá hodnot od 1,5 do 20, výhodně od 1,8 do 10, výhodněji od 2 do 5.

Při přípravě uvedeného v podstatě statistického interpolymeru může docházet k tvorbě určitého množství homopolymeru, například homopolymerací vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru při zvýšené teplotě. Přítomnost vinylového nebo vinylidenového aromatického homopolymeru není obvykle nijak na škodu pro účely tohoto vynálezu a je možné ji tolerovat. V případě potřeby je možné vzniklý vinylový nebo vinylidenový aromatický homopolymer oddělit od interpolymeru pomocí extrakčních technik, jako je selektivní vysrážení z roztoku pomocí rozpouštědla, ve kterém se nerozpouští buď interpolymer nebo vinylový nebo vinylidenový aromatický homopolymer. Pro účely předmětného vynálezu je výhodné, aby interpolymery obsahovaly méně než 20 hmotnostních procent, výhodně méně než 15 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost daného interpolymeru, ataktického vinyl- nebo vinylidenaromatického homopolymeru.

b) Vodivá přísada

Optimální množství použitých vodivých přísad je závislé na konkrétním použití.

Existují dva typy elektricky vodivých směsí, které se nesprávně označují jako elektrostaticky disipativní (ESD), jejichž vodivost je od  $10^{-9}$  siemens/centimetr do  $10^{-3}$  siemens/centimetr, výhodně od  $10^{-9}$  siemens/centimetr do  $10^{-2}$  siemens/centimetr, a „vodivé“ (CON), jejichž vodivost je zde definována jako větší než  $10^{-3}$  siemens/centimetr.

Množství elektricky vodivé přísady v elektrostaticky disipativních (ESD) směsích se pohybuje od 0,01 do 50 hmotnostních procent, výhodně od 0,1 do 20 hmotnostních procent, výhodněji od 0,5 do 12 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost jednotlivých složek směsi.

Množství elektricky vodivé přísady ve „vodivých“ (CON) směsích se pohybuje od 5 do 70 hmotnostních procent, výhodně od 15 do 70 hmotnostních procent, výhodněji od 20 do 55 hmotnostních procent a ještě výhodněji od 25 do 45 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost jednotlivých složek směsi.

c) Výsledné směsi

Směsi podle tohoto vynálezu zahrnují od 1 do 99,99 hmotnostního procenta alespoň jednoho v podstatě statistického interpolymery (složky A), výhodně od 5 do 97 hmotnostních procent, výhodněji od 10 do 94 hmotnostních procent uvedené složky, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C.

Směsi podle tohoto vynálezu dále zahrnují od 0,01 do 99 hmotnostních procent alespoň jedné vodivé přísady (složky B), výhodně od 0,5 do 50 hmotnostních procent, výhodněji od 1 do 25 hmotnostních procent uvedené složky, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C.

Směsi podle tohoto vynálezu dále zahrnují 0 až 98,99 hmotnostního procenta alespoň jednoho polymeru (složky C), který se liší od složky A a složky B, výhodně od

2,5 do 94,5 hmotnostního procenta, výhodněji od 5 do 89 hmotnostních procent uvedené složky, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C.

### Příklady provedení vynálezu

Předmětný vynález je dále podrobněji ilustrován následujícími příklady, které nijak neomezují jeho rozsah.

#### Testovací metody

##### a) Měření hustoty a indexu toku taveniny

Molekulová hmotnost polymerních směsí používaných podle tohoto vynálezu se běžně vyjadřuje hodnotou indexu toku taveniny stanovenou podle standardu ASTM D-1238, Podmínky 190 °C/2,16 kilogramu (formálně známé jako „Podmínky (E)“ a rovněž známé jako index toku taveniny  $I_2$ ). Index toku taveniny je nepřímo úměrný molekulové hmotnosti polymeru. To znamená, že čím větší je molekulová hmotnost, tím nižší je hodnota indexu toku taveniny, avšak vztah mezi těmito dvěma veličinami není lineární.

Pro vyjádření molekulové hmotnosti v podstatě statistických interpolymérů podle tohoto vynálezu je rovněž užitečná hodnota indexu toku taveniny Göttfert ( $G$ ,  $\text{cm}^3/10$  minut), která se měří podobným způsobem jako index toku taveniny  $I_2$  podle standardu ASTM D-1238 pro automatizované plastometry s nastavenou hodnotou hustoty taveniny na 0,7632, což je hustota taveniny polyethylenu při teplotě 190 °C.

Vztah mezi hustotou taveniny a obsahem styrenu v ethylenstyrenových interpolymerech byl jako funkce celkového

obsahu styrenu měřen při teplotě 190 °C a pro rozmezí od 29,8 do 81,8 hmotnostních procent styrenu. Tyto vzorky obsahovaly obvykle 10 a méně hmotnostních procent ataktického polystyrenu. Díky takto nízkému obsahu ataktického polystyrenu bylo předpokládáno, že jeho vliv je zcela minimální. Rovněž hustota taveniny ataktického polystyrenu a hustoty tavenin uvedených vzorků s celkově vysokým obsahem styrenu byly velmi podobné. Při způsobu stanovení hustoty taveniny byl použit přístroj pro měření indexu toku taveniny Göttfert s nastavenou hodnotou hustoty na 0,7632 a bylo měřeno množství nashromážděného pramenu taveniny v závislosti na čase při zatížení závažím používaným pro stanovení indexu toku taveniny  $I_2$ . pro každý pramen taveniny byla zaznamenána jeho hmotnost a doba, za kterou došlo ke shromáždění tohoto množství, a získané údaje byly přepočteny na hodnoty v gramech za 10 minut. Byly rovněž zaznamenávány hodnoty indexu toku taveniny  $I_2$  naměřené shora uvedeným přístrojem. Skutečná hustota taveniny byla vypočítávána podle rovnice

$$\delta = \delta_{0,7632} \times I_2 / I_{2 \text{ Göttfert}}$$

kde

$$\delta_{0,7632} = 0,7632 \text{ a}$$

$$I_{2 \text{ Göttfert}} = \text{zobrazená hodnota indexu toku taveniny.}$$

Linearizací závislosti vypočtené hustoty taveniny na celkovém obsahu styrenu metodou nejmenších čtverců byla získána rovnice s korelačním koeficientem 0,91 pro rovnici:

$$\delta = 0,00299 \times S + 0,723$$

kde

$S$  = obsah styrenu v daném polymeru vyjádřený  
v hmotnostních procentech.

Vztahu mezi celkovým obsahem styrenu a hustotou taveniny je možné využít pro stanovení skutečného indexu toku taveniny, a to pomocí uvedených rovnic a známého obsahu styrenu.

Pro polymer, který obsahuje celkem 73 procent styrenu se změřeným indexem toku taveniny (takzvaným „číslem Göttfert“) začínal výpočet:

$$x = 0,00299 \cdot 73 + 0,723 = 0,9412$$

kde

$$0,9412 / 0,7632 = I_2 / \text{změřené číslo Göttfert} = 1,23$$

Hustota v podstatě statistických interpolymérů používaných podle předmětného vynálezu byla stanovována podle standardu ASTM D-792.

#### b) Chemické posuny ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrech

Pro stanovení chemických posunů ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech zde popsaných interpolymérů byly použity následující způsoby a podmínky. Byly připraveny roztoky polymeru o koncentraci 5 až 10 hmotnostních procent, přičemž jako rozpouštědlo sloužila směs obsahující 50 objemových procent 1,1,2,2-tetrachlorethanu- $\text{d}_2$  a 50 objemových procent 0,10 molárního roztoku tris(acetylacetonátu) chromu v

1,2,4-trichlorbenzenu. NMR spektra byla měřena při teplotě 130 °C pomocí inverzní dekaplovací sekvence ovládané elektrickým hradlem, se šířkou pulsu 90° a zpožděním pulsu 5 sekund a více. Spektra byla vztahována k izolovanému methylenovému signálu polymeru, jehož chemický posun byl 30000 ppm.

c) Styrenová analýza

Koncentrace ataktického polystyrenu byla stanovována nukleární magnetickou rezonancí (NMR) a celkový obsah styrenu byl stanovována infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR).

d) Rázová houževnatost při nízké teplotě

U vzorků byla pomocí přístroje pro měření rázové houževnatosti metodou měření rázové houževnatosti padajícím šípem (odpovídající standardu ASTM 3763-93) testována rázová houževnatost při nízké teplotě. Testy byly prováděny na padací věži Dynatup, Model 8000 (vyráběné firmou General Research Corporation) s výškou podání závaží 30,48 centimetru (12 inch) a hmotností závaží 62,82 kilogramu (138,5 liber). Vzorky byly odepnuty a průměr šípu byl 1,59 centimetru (0,625 inch), přičemž nepodpíraná oblast vzorku byla dlouhá 3,18 centimetru (1,25 inch). Testované vzorky byly vychlazeny v mrazáku, vloženy do testovacího zařízení a testovány po uplynutí doby 44 sekund, během které se ohřály na teplotu -29 °C, jak vyplynulo z měření slepých vzorků spojených s vnitřním termočlánkem. Sběr dat a jejich zpracování bylo prováděno softwarovým systémem DYN730. Pro každou směs bylo měřeno pět vzorků a získané výsledky byly zprůměrovány.

## e) Vodivost

Výrobky získané vstřikovacím a tlakovým tvarováním získané při provedení předmětného vynálezu mají často jinou vodivost na svých površích ve srovnání s vodivostí v jejich jádrech a proto byly vyhodnocovány obě vodivosti-tedy povrchová vodivost a vodivost jádra daného výrobku. Toto platí zejména pro směsi, které jsou z hlediska vodivosti označovány jako elektrostaticky disipativní (ESD).

„Povrchová vodivost“ je naměřená hodnota objemové vlastnosti, která se získá propojením částí povrchu výrobku vytvořeného vstřikovacím nebo tlakovým tvarováním, přičemž tyto hodnoty byly získávány tak, že byl měřen odpor mezi horní a spodní částí vzorku, který byl silný přibližně 3,175 milimetru. Po nanesení vodivého nátěru byl měřen odpor, přičemž při tomto měření byl použit grafitový papír, což vedlo ke zvýšení styčné plochy povrchu a ke snížení kontaktního odporu. Vodivost na povrchu byla měřena tak, že byly natřeny plochy o velikosti  $1 \text{ cm}^2$  na obou stranách tyče pro testování pevnosti v tahu silné 3,2 milimetru. Byl změřen odpor mezi oběma povrchy tyče pro testování pevnosti v tahu a ze získaných údajů byla vypočtena vodivost. Tento způsob měření je znázorněn na obrázku 1. Byla provedena tři povrchová měření pro tři různé tyče (celkem tedy bylo provedeno devět měření) a ze získaných údajů byly vypočteny průměrné hodnoty, které byly zaznamenány.

„Vodivost jádra“ je naměřená hodnota objemové vlastnosti, která se získá měřením bez propojení jednotlivých částí povrchu tvarovaného výrobku a byla vypočítána z hodnoty odporu v podélném směru oblasti tyče pro testování pevnosti v tahu,

která byla vystavena studenému lámání při teplotě 77 kelvinů. Tento způsob měření je znázorněn na obrázku 2.

Ve všech případech byly povrchy, na kterých bylo prováděno měření, natřeny základním nátěrem na bázi vodivých sazí (typ MPP4110, dodávaný firmou PPG Industries, Oak Creek, WI, USA). Jako vodivý nátěr se pro polyolefiny doporučuje nátěr na bázi vodivých sazí, protože má dobrou přilnavost k jejich povrchům, kdežto při použití stříbrného nátěru může dojít ke ztrátě kontaktu s daným povrchem.

Ve všech případech byla vodivost vypočítávána z velikosti odporu, velikosti oblasti testovaného povrchu a vzdálenosti mezi oběma měřenými povrchy podle následujícího vzorce:

$$\sigma = \text{vodivost (siemens/centimetr)} = \text{odpor}^{-1} \text{ (ohm}^{-1} \cdot \text{centimetr}^{-1})$$

$$\text{Odpor} = (\text{naměřený odpor DC v ohmech}) \times (\text{plocha „A“ v cm}^2) /$$

$$\text{tloušťka „B“ v centimetrech}$$

Jednotlivé složky směsi

a) „PP 1“ je polypropylenový homopolymer dodávaný firmou Dow Chemical Co., jehož index toku taveniny  $I_2$  je 35 gramů/10 minut (měřeno při teplotě 230 °C). „PP 6331“ je polypropylenový homopolymer dodávaný firmou Montell, jehož index toku taveniny  $I_2$  je 12 gramů/10 minut (měřeno při teplotě 230 °C). „PP 44“ je polypropylen C705-44NA, jehož index toku taveniny je 44 gramů/10 minut a který průmyslově vyrábí firma Dow Chemical Co.

b) „IP 60“ je vysokohustotní polyethylen (HDPE) Dowlex IP60 dodávaný firmou Dow Chemical Co., jehož index toku taveniny  $I_2$  je 60 gramů/10 minut.

- c) ENGAGE® 8180 je ethylenoktenový kopolymer, jehož hustota je 0,8630 gramu/cm<sup>3</sup> a jehož index toku taveniny I<sub>2</sub> je 0,50 gramu/10 minut, který je komerčně dostupný od firmy DuPont Dow Elastomers.
- d) ENGAGE® 8200 je ethylenoktenový kopolymer, jehož hustota je 0,8700 gramu/cm<sup>3</sup> a jehož index toku taveniny I<sub>2</sub> je 5,0 gramů/10 minut, který je komerčně dostupný od firmy DuPont Dow Elastomers.
- e) STYRON® 665 je polystyren, jehož index toku taveniny I<sub>2</sub> je 1,5 gramu/10 minut (měřeno při teplotě 200 °C), který je komerčně dostupný od firmy Dow Chemical Co.
- f) STYRON® 680 je polystyren, jehož index toku taveniny I<sub>2</sub> je 10 gramů/10 minut (měřeno při teplotě 200 °C), který je komerčně dostupný od firmy Dow Chemical Co.
- g) „XE-2“ jsou vodivé saze dodávané pod obchodním názvem Degussa XE-2 firmou Degussa Corporation a jejichž setřepná hmotnost je 140 gramů/litr, hodnota pH je 8,5 a množství adsorbovaného dibutylftalátu je 380 mililitrů/100 gramů.
- h) ESI číslo 1-??? byly ethylenstyrenové interpolymery a ESP číslo 1-3 byly ethylenpropylenstyrenové interpolymery vyrobené níže uvedenými způsoby polymerace v přítomnosti níže uvedených katalyzátorů a kokatalyzátorů. Reakční podmínky použité při přípravě těchto vzorků jsou shrnuty v tabulce 1 a vlastnosti takto získaných polymerů jsou shrnuty v tabulce 2.

Katalyzátor na bázi dimethyl[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]-titanu

3,5,6,7-Tetrahydro-s-hydrindacen-1(2H)-on

94,00 gramů (0,7954 molu) indanu a 100,99 gramu (0,7954 molu) 3-chlorpropionylchloridu bylo mícháno při teplotě 0 °C ve 300 mililitrech methylenchloridu ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a za těchto podmínek bylo ke směsi pomalu pod proudem dusíku přidáno 130,00 gramů (0,9750 molu) chloridu hlinitého. Vzniklá směs byla poté 2 hodiny ponechána míchat při teplotě místnosti. Ze směsi byly následně odstraněny těkavé složky a zbytek byl ochlazen na teplotu 0 °C a bylo k němu pomalu přidáno 500 mililitrů koncentrované kyseliny sírové. Tvořící se pevná látka musela být často rozbíjena špachtlí, protože hned na počátku tohoto stupně došlo k přerušení míchání. Směs byla ponechána v dusíkové atmosféře přes noc při teplotě místnosti a následně zahřáta na teplotu odpovídající hodnotě 90 °C odečítané z teploměrů. Tyto podmínky byly udržovány po dobu 2 hodin, během nichž byla směs pravidelně promíchávána špachtlí. Po uplynutí této doby byla ke směsi přidána ledová tříšť a promíchána s celým jejím objemem. Směs byla převedena do baňky, promyta střídavě vodou a ethyletherem a jednotlivé frakce byly přefiltrovány a spojeny. Poté byla směs promyta 2 x 200 mililitry vody, organické vrstvy byly odděleny a byly z nich odstraněny těkavé složky. Překrystalováním z hexanu při teplotě 0 °C bylo izolováno 22,36 gramu (16,3 procenta) požadovaného produktu ve formě světle žlutých krystalů.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): d2,04-2,19 (m, 2H), 2,65 (t,  $^3J_{\text{HH}}=5,7$  Hz, 2H), 2,84-3,0 (m, 4H), 3,03 (t,  $^3J_{\text{HH}}=5,5$  Hz, 2H), 7,26 (s, 1H),

7,53 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): d25,71, 26,01, 32,19, 33,24, 36,93, 118,90, 122,16, 135,88, 144,06, 152,89, 154,36, 206,50. GC-MS: vypočteno pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$  172,09, nalezeno 172,05.

#### 1,2,3,5-Tetrahydro-7-fenyl-s-indacen

12,00 gramů (0,06967 molu) 3,5,6,7-tetrahydro-s-hydrindacen-1(2H)-onu bylo mícháno ve 200 mililitrech diethyletheru při teplotě 0 °C a za těchto podmínek k němu bylo pomalu přidáno 35,00 mililitrů 3,0 molárního roztoku (0,105 molu) fenylmagnesiumbromidu ( $\text{PhMgBr}$ ) v diethyletheru. Vzniklá směs byla ponechána míchat přes noc při teplotě místnosti. Po uplynutí reakční doby byla směs rozložena nalitím na led. Výsledná směs byla okyselena kyselinou chlorovodíkovou na pH 1 a 2 hodiny intenzivně míchána. Oddělená organická vrstva byla promyta 2 x 100 mililitry vody a sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci a následném odstranění těkavých složek bylo získáno 14,68 gramu (90,3 procenta) požadovaného produktu ve formě tmavého oleje.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): d2,0-2,2 (m, 2H), 2,8-3,1 (m, 4H), 6,54 (s, 1H), 7,2-7,6 (m, 7H). GC-MS: vypočteno pro  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$  232,13, nalezeno 232,05.

#### Dilithná sůl 1,2,3,5-tetrahydro-7-fenyl-s-indacenu

14,68 gramu (0,06291 molu) 1,2,3,5-tetrahydro-7-fenyl-s-indacenu bylo mícháno ve 150 mililitrech hexanu a k této směsi bylo pomalu přidáno 40,00 mililitrů 2,0 molárního roztoku (0,080 molu) n-butyllithia ( $\text{n-BuLi}$ ) v cyklohexanu. Vzniklá směs byla ponechána míchat přes noc a po uplynutí reakční doby bylo odsátím izolováno 12,2075 gramu (81,1 procenta) pevné

složky ve formě pevné žluté látky, která byla promyta hexanem, sušena ve vakuu a použita v dalším stupni bez dalšího čištění nebo analýzy.

Chlordimethyl(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silan

Roztok 12,2075 gramu (0,05102 molu) dilithné soli 1,2,3,5-tetrahydro-7-fenyl-s-indacenu v 50 mililitrech tetrahydrofuranu (THF) byl při teplotě 0 °C přikapán k roztoku 19,5010 gramu (0,1511 molu) dichlordimethylsilanu ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) ve 100 mililitrech tetrahydrofuranu (THF). Vzniklá směs byla ponechána míchat přes noc při teplotě místnosti. Po uplynutí reakční doby byly odstraněny těkavé složky, destilační zbytek byl extrahován hexanem a přefiltrován. Po odstranění hexanu bylo izolováno 15,1492 gramu (91,1 procenta) požadovaného produktu.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0,33 (s, 3H), 0,38 (s, 3H), 2,20 (p,  $^3J_{\text{HH}}=7,5$  Hz, 2H), 2,9-3,1 (m, 4H), 3,84 (s, 1H), 6,69 (d,  $^3J_{\text{HH}}=2,8$  Hz, 1H), 7,3-7,6 (m, 7H), 7,68 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7,4$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0,24, 0,38, 26,28, 33,05, 33,18, 46,13, 116,42, 119,71, 127,51, 128,33, 128,64, 129,56, 136,51, 141,31, 141,86, 142,17, 142,41, 144,62. GC-MS: vypočteno pro  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClSi}$  324,11, nalezeno 324,05.

N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanamin

10,8277 gramu (0,03322 molu) chlordimethyl(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanu bylo mícháno ve 150 mililitrech hexanu a k této směsi bylo přidáno 3,5123 gramu (0,03471 molu) triethylaminu ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) a 2,6074 gramu (0,03565 molu) terc. butylaminu. Vzniklá směs byla ponechána

míchat 24 hodin, přefiltrována a po odstranění těkavých složek bylo izolováno 10,6551 gramu (88,7 procenta) požadovaného produktu ve formě hustého červenožlutého oleje.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,02 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 1,27 (s, 9H), 2,16 (p,  $^3J_{\text{HH}}=7,2$  Hz, 2H), 2,9-3,0 (m, 4H), 3,68 (s, 1H), 6,69 (s, 1H), 7,3-7,5 (m, 4H), 7,63 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7,4$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0,32, -0,09, 26,28, 33,39, 34,11, 46,46, 47,54, 49,81, 115,80, 119,30, 126,92, 127,89, 128,46, 132,99, 137,30, 140,20, 140,81, 141,64, 142,08, 144,83.

Dilithná sůl N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanaminu

10,6551 gramu (0,02947 molu) N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanaminu bylo mícháno ve 100 mililitrech hexanu a k této směsi bylo pomalu přidáno 35,00 mililitrů 2,0 molárního roztoku (0,070 molu) n-butyllithia (n-BuLi) v cyklohexanu. Vzniklá směs byla ponechána míchat přes noc, přičemž během této doby nedošlo k vysrážení žádných solí z tmavě červeného roztoku. Po uplynutí reakční doby byly ze směsi odstraněny těkavé složky a zbytek byl rychle promyt 2 x 50 mililitry hexanu. Vakuovým sušením tmavě červeného zbytku bylo získáno 9,6517 gramu (87,7 procenta) produktu, který byl použit v dalším stupni bez dalšího čištění nebo analýzy.

Dichlor[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]-titan

Roztok 4,5355 gramu (0,01214 molu) dilithné soli N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl)silanaminu v 50 mililitrech tetrahydrofuranu (THF) bylo přikapáno k suspenzi 4,5005 gramu (0,01214 molu)  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  ve 100 mililitrech tetrahydrofuranu (THF). Tato směs byla míchána 2 hodiny a poté k ní bylo přidáno 1,7136 gramu (0,006162 molu) chloridu olovnatého a směs byla ponechána míchat další hodinu. Po uplynutí reakční doby byly ze směsi odstraněny těkavé složky, zbytek byl extrahován toluenem a přefiltrován. Po odstranění toluenu byl izolován tmavý zbytek, který byl suspendován v hexanu a vzniklá suspenze byla ochlazená na teplotu 0 °C. Filtrací bylo izolováno 2,5280 gramu (43,5 procenta) požadovaného produktu ve formě červenohnědé pevné krystalické látky.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0,71 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,37 (s, 9H), 2,0-2,2 (m, 2H), 2,9-3,2 (m, 4H), 6,62 (s, 1H), 7,35-7,45 (m, 1H), 7,50 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,8$  Hz, 2H), 7,57 (s, 1H), 7,70 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,1$  Hz, 2H), 7,78 (s, 1H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0,44 (s, 3H), 0,68 (s, 3H), 1,35 (s, 9H), 1,6-1,9 (m, 2H), 2,5-3,9 (m, 4H), 6,65 (s, 1H), 7,1-7,2 (m, 1H), 7,24 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,1$  Hz, 2H), 7,61 (s, 1H), 7,69 (s, 1H), 7,77-7,8 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 1,29, 3,89, 26,47, 32,62, 32,84, 32,92, 63,16, 98,25, 118,70, 121,75, 125,62, 128,46, 128,55, 128,79, 129,01, 134,11, 134,53, 136,04, 146,15, 148,93.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0,90, 3,57, 26,46, 32,56, 32,78, 62,88, 98,14, 119,19, 121,97, 125,84, 127,15, 128,83, 129,03, 129,55, 134,57, 135,04, 136,41, 136,51, 147,24, 148,96.

17.08.00

Dimethyl[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]-titan

0,4970 gramu (0,001039 molu) dichlor[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]-titanu bylo mícháno v 50 mililitrech diethyletheru a k této směsi bylo pomalu přidáno 0,70 mililitru 3,0 molárního roztoku (0,0021 molu) methylmagnesiumbromidu (MeMgBr) v diethyletheru. Výsledná směs byla míchána 1 hodinu. Po uplynutí reakční doby byly ze směsi odstraněny těkavé složky a zbytek byl extrahován hexanem a přefiltrován. Po odstranění hexanu bylo získáno 0,4546 gramu (66,7 procent) požadovaného produktu ve formě zlatě žluté pevné látky.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0,071 (s, 3H), 0,49 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), 1,49 (s, 9H), 1,7-1,8 (m, 2H), 2,5-2,8 (m, 4H), 6,41 (s, 1H), 7,29 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,4$  Hz, 2H), 7,48 (s, 1H), 7,72 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,4$  Hz, 2H), 7,92 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 2,19, 4,61, 27,12, 32,86, 33,00, 34,73, 58,68, 58,82, 118,62, 121,98, 124,26, 127,32, 128,63, 128,98, 131,23, 134,39, 136,38, 143,19, 144,85.

Katalyzátor B: (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butylamido)silantitanium 1,4-difenylbutadien

1) (1H-Cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)lithium

Do baňky s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů obsahující 1,42 gramu (0,00657 molu) 1H-cyklopenta[1]fenanthrenu a

17.08.00

120 mililitrů benzenu bylo přikapáno 4,2 mililitru 1,60 molárního roztoku n-butyllithia (n-BuLi) ve směsi hexanů. Roztok byl ponechán míchat přes noc. Vzniklá lithná sůl byla izolována filtrací, promyta dvakrát 25 mililitry benzenu a sušena ve vakuu. Izolovaný výtěžek činil 1,426 gramu (97,7 procenta). Analýzou  $^1\text{H}$  NMR spektroskopii bylo zjištěno, že převládající izomer byl substituován v poloze 2.

2) (1H-Cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethylchlorsilan

Do baňky s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 4,16 gramu (0,0322 molu) dimethyldichlorsilanu ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) a 250 mililitrů tetrahydrofuranu (THF) byl přikapán roztok 1,45 gramu (0,0064 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)lithia v tetrahydrofuranu (THF). Vzniklý roztok byl míchán přibližně 16 hodin a po této době bylo z roztoku ve vakuu odstraněno rozpouštědlo. Zbylá olejovitá pevná látka byla extrahována toluenem, přefiltrována skrz křemelinovou filtrační pomůcku (Celit<sup>®</sup>), promyta dvakrát toluenem a sušena za sníženého tlaku. Bylo izolováno 1,98 gramu (99,5 procenta) produktu.

3) (1H-Cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butyl-amino)silan

Do baňky s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 1,98 gramu (0,0064 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethylchlorsilanu a 250 mililitrů hexanu byly přidány 2,00 mililitry (0,0160 molu) terc. butylaminu. Reakční směs byla ponechána míchat několik dnů a následně byla přefiltrována skrz křemelinovou filtrační pomůcku (Celit<sup>®</sup>),

promyta dvakrát hexanem. Po odstranění zbytků rozpouštědla za sníženého tlaku bylo izolováno 1,98 gramu (88,9 procenta) produktu.

4) Dilithio(1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(terc. butylamido)silan

Do baňky s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů obsahující 1,03 gramu (0,0030 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butylamino)silanu a 120 mililitrů benzenu bylo přikapáno 3,90 mililitru 1,60 molárního roztoku n-butyllithia (n-BuLi) ve směsi hexanů. Směs byla míchána přibližně 16 hodin. Vzniklý produkt byl izolován filtrací, dvakrát promyt benzenem a sušen ve vakuu. Izolovaný výtěžek činil 1,08 gramu (100 procent).

5) (1H-Cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butylamido)silantitaniumdichlorid

Do baňky s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů obsahující 1,17 gramu (0,0030 molu)  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{THF}$  a 120 mililitru tetrahydrofuranu (THF) bylo velkou rychlostí přikapáno 50 mililitrů tetrahydrofuranového roztoku 1,08 gramu dilithio(1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butylamido)silanu. Tato směs byla 1,5 hodiny míchána při teplotě 20 °C a během této doby k ní bylo přidáno 0,55 gramu (0,002 molu) pevného chloridu olovnatého. Směs byla míchána dalších 1,5 hodiny a poté z ní byl ve vakuu odstraněn tetrahydrofuran (THF). Zbytek byl extrahován toluenem, přefiltrován a sušen za sníženého tlaku. Bylo získáno

1,31 gramu (93,5 procenta) produktu ve formě oranžové pevné látky.

6) (1H-Cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butyl-amido)silantitanium 1,4-difenylbutadien

K suspenzi 3,48 gramu (0,0075 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butyl-amido)silantitaniumdichlorid a 1,551 gramu (0,0075 molu) 1,4-difenylbutadienu v 80 mililitrech toluenu bylo při teplotě 70 °C přidáno 9,9 mililitru 1,6 molárního roztoku (0,0150 molu) n-butyllithia (n-BuLi). Směs okamžitě ztmavla, teplota byla zvýšena tak, aby reakční směs refluxovala a tato teplota byla udržována 2 hodiny. Následně byla směs ochlazená na teplotu -20 °C a ve vakuu byla odstraněny těkavé složky. Zbytek byl suspendován při teplotě 20 °C v 60 mililitrech směsi hexanů a suspenze byla míchána přibližně 16 hodin. Směs byla na 1 hodinu ochlazená na teplotu -25 °C a pevné podíly byly izolovány vakuovou filtrací skrz skleněnou fritu a sušeny za sníženého tlaku. Usušené pevné podíly byly umístěny do patrony ze skleněných vláken a kontinuálně extrahovány směsí hexanů v Soxhletově extraktoru. Po šesti hodinách extrakce byla ve varné nádobě pozorována pevná krystalická látka. Směs byla ochlazená na teplotu -20 °C, ze studené směsi byla filtrací izolována pevná látka, která byla sušena za sníženého tlaku, čímž bylo získáno 1,62 gramu tmavé krystalické pevné látky. Získaný filtrát byl zlikvidován. Pevné podíly zbylé v extraktoru byly promíchány a další extrakcí doplněným množstvím směsi hexanů bylo získáno dalších 0,46 gramu požadovaného produktu ve formě tmavé krystalické pevné látky.

17.08.00

Kokatalyzátor: bis(hydrogenovaný-tallowalkyl)methylamin  
(B-FABA)

Do dvoulitrové válcové nádoby bylo přidáno 1200 mililitrů methylcyklohexanu. Za nepřetržitého míchání bylo do nádoby přidáno 104 gramů (bis(hydrogenovaného-tallowalkyl)methylaminu (produktu s obchodním názvem ARMEEN<sup>®</sup> M2HT, rozemletého na granule) a směs byla míchána do úplného rozpuštění. Do nádoby bylo přidáno 200 mililitrů 1,0 molární kyseliny chlorovodíkové a směs byla 30 minut míchána, přičemž došlo okamžitě k vysrážení bílé sraženiny. Na konci této doby bylo ke směsi přidáno 177,4 gramu komplexu  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 0,3 \text{ LiCl}$  (jehož molekulová hmotnost byla 887,3 gramu/mol). Roztok začal měnit barvu na mléčně bílou. Nádoba byla opatřena 15,24 centimetrovou (6") kolonou Vigreux opatřenou na jejím horním konci destilační aparaturou a směs byla zahřáta tak, aby teplota vnějších stěn nádoby byla 140 °C. Z nádoby byla takto oddestilována směs etheru a methylcyklohexanu. Dvoufázový roztok byl nyní pouze slabě zakalený. Směs byla ponechána zchladnout na teplotu místnosti a obsah nádoby byl převeden do čtyřlitrové dělicí nálevky, vodná vrstva byla oddělena a odložena stranou. Organická vrstva byla dvakrát promyta vodou a vodné vrstvy byly opět odloženy stranou. Bylo změřeno, že vodné nasycené roztoky methylcyklohexanu obsahovaly 0,48 hmotnostního procenta diethyletheru ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).

600 mililitrů tohoto roztoku bylo převedeno do jednolitrové nádoby, propláchnuto důkladně dusíkem a převedeno do suché skříně. Roztok byl prolit kolonou o průměru 2,54 centimetru (1 inch) a výšce 15,24 centimetru (6 inch) obsahující molekulová síta 13X. Tato operace snížila obsah diethyletheru v roztoku z 0,48 hmotnostních procent na 0,28 hmotnostních procent. Získaný materiál byl následně

2 hodiny míchán nad 20 gramy molekulových sít 13X. Naměřený obsah diethyletheru po této operaci byl 0,19 hmotnostních procent. Uvedená směs byla dále míchána přes noc, čímž se dosáhlo snížení obsahu diethyletheru na přibližně 40 ppm. Směs byla přefiltrována pomocí nálevky opatřené skleněnou fritou o velikosti pórů 10-15 mikrometrů a byl získán čistý roztok (molekulová síta byla propláchnuta dalším suchým methylcyklohexanem). Gravimetrickou analýzou byla zjištěna koncentrace, jejíž hodnota byla 16,7 hmotnostního procenta.

#### Polymerace

Interpolymery podle předmětného vynálezu byly vyrobeny v autoklávovém kontinuálně míchaném tlakovém reaktoru (CSTR z anglického autoclave continuously stirred tank reactor) o objemu 22,7 litru (6 gallonů) s olejovým pláštěm. Míchání bylo zajišťováno magneticky spřaženým míchadlem s lopatkami Lightning A-320. Reaktor pracoval naplněný kapalinou při tlaku 3275 kilopascalů (475 psig). Proces byl uspořádán tak, že vstup do reaktoru byl umístěn v jeho spodní části a výstup z reaktoru byl umístěn na jeho vrcholu. Olej zajišťující přenos tepla obíhal skrz plášť, čímž docházelo k odvodu tepla uvolňovaného při reakci. Na výstupu z reaktoru byl umístěn mikrokinetický průtokoměr, který měřil průtok a hustotu roztoku. Veškerá potrubí na výstupu z reaktoru byla vyhřívána vodní párou o tlaku 344,7 kilopascalu (50 psi) a izolována.

Ethylbenzenové rozpouštědlo bylo do reaktoru přiváděno pod tlakem 207 kilopascalů (30 psig). Množství nástřiku přiváděného do reaktoru bylo měřeno hmotnostním průtokoměrem Micro-Motion a rychlost nástřiku byla regulována nastavitelným membránovým čerpadlem. Na výstupu čerpadla rozpouštědla byl

odebírán postranní proud pro zajištění proplachování potrubí pro nastřikování katalyzátoru (které probíhalo rychlostí 0,45 kilogramu/hodinu (1 libra/hodinu)) a míchadla reaktoru (které probíhalo rychlostí 0,34 kilogramu/hodinu (0,75 libry/hodinu)). Tyto průtoky byly měřeny diferenčními tlakovými průtokoměry a regulovány ručním nastavováním mikroprůtokových jehlových ventilů. Neinhibovaný styrenový monomer byl přiváděn do reaktoru pod tlakem 207 kilopascalů (30 psig). Množství nástřiku přiváděného do reaktoru bylo měřeno hmotnostním průtokoměrem Micro-Motion a rychlost nástřiku byla regulována nastavitelným membránovým čerpadlem. Proud styrenu byly směřovány se zbývajícím proudem rozpouštědla. Ethylen byl přiváděn do reaktoru pod tlakem 4137 kilopascalu (600 psig). Množství nastřikovaného ethylenu bylo měřeno hmotnostním průtokoměrem Micro-Motion těsně před ventilem pro regulaci toku Research. Pro přidávání vodíku do proudu ethylenu na výstupu z regulačního ventilu ethylenu byl použit průtokoměr/regulátor průtoku Brooks. Ke spojování směsi ethylenu a vodíku s proudem zahrnujícím rozpouštědlo a styren docházelo při teplotě okolí. Teplota proudu zahrnujícího směs rozpouštědla a monomeru byla na vstupu do reaktoru snížena pomocí výměníku tepla naplněného glykolem o teplotě  $-5^{\circ}\text{C}$  umístěného na plášti reaktoru na přibližně  $5^{\circ}\text{C}$ . Tento proud byl nastřikován do spodní části reaktoru. Proud tříložkového katalyzátorového systému a rozpouštědla pro jeho vyplachování byl rovněž nastřikován do spodní části reaktoru, ale v místě, které bylo odlišné od místa, ve kterém byl do reaktoru nastřikován proud monomeru. Příprava složek katalyzátoru probíhala ve schránce s inertní atmosférou. Zředěné složky byly umístěny do válců naplněných dusíkem a přivedeny do katalyzátorových tlakových nádob v místě procesu. Z těchto

katalyzátorových tlakových nádob byl katalyzátor vytlačován pístovými čerpadly, přičemž průtok katalyzátoru byl měřen hmotnostními průtokoměry Micro-Motion. Uvedené proudy se mísily spolu navzájem a s proudem rozpouštědla pro vyplachování katalyzátoru těsně před nastříknutím do reaktoru jediným nastříkovacím potrubím.

Polymerace byla zastavena přidavkem katalyzátorového jedu, kterým byla voda smíchaná s rozpouštědlem, do potrubí pro odvod produktu z reaktoru po změření hustoty roztoku mikrokinetickým průtokoměrem. Spolu s katalyzátorovým jedem bylo možné přidávat i další polymerní přísady. Statický mísič umístěný na tomto potrubí zajišťoval rozptýlení katalyzátorového jedu v proudu vycházejícím z reaktoru. Tento výstupní proud dále vstupoval do ohřivačů za reaktorem, které byly zdrojem další energie potřebné pro odpaření rozpouštědla. K tomuto odpaření došlo jakmile výstupní proud opustil ohřivač za reaktorem a jakmile došlo ve ventilu regulujícím tlak v reaktoru ke snížení tlaku z 3275 kilopascalů (475 psig) na přibližně 333,31 kilopascalu (250 milimetrů absolutního tlaku). Polymer, ze kterého byla takto odpařena rozpouštědla vstupoval do zařízení pro odstraňování těkavých složek, které bylo vybaveno olejovým pláštěm, a zde bylo z polymeru odstraněno přibližně 85 procent těkavých složek. Těkavé složky opouštěly zařízení pro jejich odstraňování horní částí tohoto zařízení. Proud těkavých složek kondenzoval ve výměníku tepla opatřeném glykolovým pláštěm, byl nasáván vakuovým čerpadlem a vytékal do rozpouštědla v glykolovém plášti a nádoby pro oddělování styrenu a ethylenu. Ze spodní části této nádoby bylo odebíráno rozpouštědlo a styren, zatímco z horní části nádoby byl odebírán ethylen. Proud

ethyleny byl měřen hmotnostním průtokoměrem Micro-Motion a bylo analyzováno jeho složení. Měření množství odplyněného ethyleny spolu s vypočítaným množstvím rozpuštěných plynů v proudu, který zahrnoval rozpouštědlo a styren, sloužilo pro vypočítávání konverze ethyleny. Polymer oddělený v zařízení pro odstranění těkavých složek byl zubovým čerpadlem vyčerpán do vakuového extruderu pro odstraňování těkavých složek ZSK-30. V tomto extruderu měl suchý polymer podobu jediného pásu, který byl ochlazován protahováním přes vodní lázeň. Přebytek vody byl vzduchem odfouknut z pásu, který byl následně pomocí řezače pásu nařezán na pelety.

V tabulce 1 jsou uvedeny různé katalyzátory, kokatalyzátory a podmínky polymeračních procesů, které byly použity při výrobě různých ethylenstyrenových interpolymery vhodných pro použití při vytváření směsí podle předmětného vynálezu.

Tabulka 1 Podmínky při způsobech výroby jednotlivých složek směsi

| Vzorek <sup>1</sup> | Teplota<br>v reaktoru<br>°C | Průtok<br>rozpouštědla<br>kg/hod (lb/hod) | Průtok<br>ethylenů<br>kg/hod<br>(lb/hod) | Průtok<br>vodíku<br>kg/hod<br>(lb/hod) | Průtok<br>styrenu<br>kg/hod<br>(lb/hod) |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| ESI 1               | 73,4                        | 6,1 (13,5)                                | 0,5 (1,2)                                | 4,1 (9)                                | 5,4 (12,0)                              |
| ESI 2               | 101,4                       | 8,7 (19,2)                                | 0,9 (2,0)                                | 1,8 (4)                                | 3,2 (7,0)                               |
| ESI 3               | 99,2                        | 20,4 (45,0)                               | 1,9 (4,3)                                | 9,0 (20)                               | 2,3 (5,0)                               |
| ESI 4               | 84,3                        | 12,8 (28,3)                               | 1,0 (2,3)                                | 7,2 (15,9)                             | 4,8 (10,5)                              |
| ESI 5               | 92,2                        | 16,8 (37,0)                               | 1,3 (2,8)                                | 11,5 (25,3)                            | 3,6 (8,0)                               |
| ESI 6               | 82,2                        | 16,8 (37,0)                               | 0,9 (1,9)                                | 1,8 (4)                                | 31,7 (70,0)                             |
| ESI 7               | 101,4                       | 16,3 (36,0)                               | 1,8 (3,9)                                | 15,8 (35)                              | 1,3 (2,9)                               |
| ESI 8               | 80,7                        | 16,8 (37,0)                               | 0,9 (1,9)                                | 15,8 (35)                              | 2,9 (6,5)                               |
| ESI 9               | 79,3                        | 18,6 (41,0)                               | 1,0 (2,2)                                | 11,8 (26)                              | 95,1 (210)                              |
| ESI 10              | 92,1                        | 14,5 (32,0)                               | 1,3 (2,8)                                | 2,3 (5,0)                              | 2,3 (5,0)                               |
| ESI 11              | 88,8                        | 16,8 (37,0)                               | 1,3 (2,8)                                | 13,6 (30,0)                            | 3,8 (8,5)                               |
| ESI 12              | 82,3                        | 16,8 (37,0)                               | 0,9 (1,9)                                | 1,8 (3,8)                              | 3,2 (7,0)                               |
| ESI 13              | 99,0                        | 20,4 (45,0)                               | 1,9 (4,3)                                | 9,5 (21,0)                             | 2,3 (5,0)                               |
| ESI 14              | 91,5                        | 17,5 (38,6)                               | 1,4 (3,1)                                | 6,6 (14,5)                             | 2,9 (6,5)                               |
| ESI 15              | 79,8                        | 16,8 (37,0)                               | 0,9 (1,9)                                | 11,3 (25,0)                            | 3,2 (7,0)                               |
| ESI 16              | 103,1                       | 16,3 (36,0)                               | 1,8 (3,9)                                | 10,0 (22,0)                            | 1,3 (2,9)                               |
| ESI 17              | 76,9                        | 13,6 (30,0)                               | 0,6 (1,3)                                | 2,3 (5,0)                              | 4,5 (10,0)                              |
| ESI 18              | 100,7                       | 15,8 (35,0)                               | 1,8 (4,0)                                | 4,5 (10,0)                             | 1,7 (3,7)                               |
| ESI 19              | 85,0                        | 15,8 (35,0)                               | 1,3 (2,8)                                | 4,5 (10,0)                             | 2,8 (6,3)                               |
| ESI 20              | 70,0                        | 13,6 (30,0)                               | 0,6 (1,3)                                | 0,4 (1,0)                              | 5,2 (11,5)                              |
| ESI 21              | 102,0                       | 16,3 (36,0)                               | 1,8 (3,9)                                | 11,5 (25,5)                            | 1,3 (2,8)                               |
| ESI 1               | 68,8                        | 6,3 (14,0)                                | 0,5 (1,2)                                | 8,1 (18,0)                             | 2,3 (5,0)                               |
| ESI 2               | 63,3                        | 5,0 (11,0)                                | 0,5 (1,2)                                | 8,6 (19,0)                             | 3,6 (8,0)                               |
| ESI 3               | 60,9                        | 3,2 (7,0)                                 | 0,5 (1,2)                                | 7,2 (16,0)                             | 5,4 (12,0)                              |

Tabulka 1 Podmínky při způsobech výroby jednotlivých složek směsi - dokončení

| Vzorek <sup>1</sup> | Průtok<br>propylenu<br>kg/hod<br>(lb/hod) | Konverze<br>ethyleny<br>% | Kataly-<br>zátor | Kokataly-<br>zátor | Poměr<br>B/Ti | Poměr<br>MMAO <sup>e</sup> /Ti |
|---------------------|-------------------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------|---------------|--------------------------------|
| ESI 1               | -                                         | 87,3                      | a                | B-                 | 1,3           | 10                             |
| ESI 2               | -                                         | 86,5                      | b                | B-                 | 1,3           | 10                             |
| ESI 3               | -                                         | 96,6                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 4               | -                                         | 92,2                      | a                | B-                 | 1,2           | 10                             |
| ESI 5               | -                                         | 96,5                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 6               | -                                         | 96,6                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 7               | -                                         | 95,9                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,0                            |
| ESI 8               | -                                         | 95,2                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 9               | -                                         | 96,9                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 6                              |
| ESI 10              | -                                         | 96,9                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 11              | -                                         | 96,2                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 12              | -                                         | 96,6                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 13              | -                                         | 96,6                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 14              | -                                         | 96,8                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 7,0                            |
| ESI 15              | -                                         | 96,3                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,5                            |
| ESI 16              | -                                         | 95,8                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,5           | 3,0                            |
| ESI 17              | -                                         | 99,0                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 2,8           | 4,0                            |
| ESI 18              | -                                         | 91,1                      | f                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 5,0                            |
| ESI 19              | -                                         | 91,8                      | f                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 5,0                            |
| ESI 20              | -                                         | 95,7                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 4,0                            |
| ESI 21              | -                                         | 96,0                      | a                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 6,0                            |
| ESI 1               | 0,5 (1,2)                                 | 83,5                      | b                | FAB <sup>c</sup>   | 4,6           | 1,7                            |
| ESI 2               | 0,4 (0,8)                                 | 73,9                      | b                | FAB <sup>c</sup>   | 4,0           | 8,0                            |
| ESI 3               | 0,4 (0,2)                                 | 75,9                      | b                | FAB <sup>c</sup>   | 3,0           | 8,0                            |

## Vysvětlivky k tabulce:

- 1 Vzorky byly různé ethylenstyrenové interpolymery (ESI) číslo 1-21.
- a Katalyzátorem byl dimethyl[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,5,6,7-tetrahydro-3-fenyl-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]-titan.
- b Katalyzátorem byl  
(terc. butylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silantitanium 1,3-pentadien, který byl připraven v příkladu 17 způsobem popsáným v patentu Spojených států amerických číslo US 5556928.
- c BFABA je bis(hydrogenovaný-tallowalkyl)methylammonium tetrakis(pentafluoroborát).
- d FAB je tris(pentafluorofenyl)boran, (CAS # 001109-15-5).
- e Modifikovaný methylaluminoxan, komerčně dostupný jako MMAO-3A od firmy Akzo Nobel (CAS # 146905-79-5).
- f Katalyzátorem byl 1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(terc. butylamido)silantitanium 1,4-difenylbutadien

Tabulka 2 Vlastnosti jednotlivých složek směsí

| Vzorek <sup>1</sup> | Viskozita<br>Göttfert<br>cm <sup>3</sup> /10 min | Obsah aPS <sup>-</sup><br>hmot. % | Obsah styrenu<br>mol % (hmot. %) | Obsah<br>propylenu<br>hmot. % |
|---------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| ESI 1               | 1,16                                             | <10                               | 36,6 (68,2)                      | 0                             |
| ESI 2               | 1,12                                             | 6,5                               | 9,7 (28,5)                       | 0                             |
| ESI 3               | 1,51                                             | 0,25                              | 10,5 (30,3)                      | 0                             |
| ESI 4               | 1,09                                             | 2,00                              | 23,9 (53,9)                      | 0                             |
| ESI 5               | 1,11                                             | 0,80                              | 19,0 (46,6)                      | 0                             |
| ESI 6               | 1,10                                             | 0,80                              | 27,8 (58,8)                      | 0                             |
| ESI 7               | 10,80                                            | 0,15                              | 6,8 (21,3)                       | 0                             |
| ESI 8               | 19,05                                            | 0,90                              | 24,2 (54,2)                      | 0                             |
| ESI 9               | 10,93                                            | 2,80                              | 43,4 (74)                        | 0                             |
| ESI 10              | 1,65                                             | 8,12                              | 16,9 (43,1)                      | 0                             |
| ESI 11              | 2,73                                             | 8,30                              | 23,3 (53)                        | 0                             |
| ESI 12              | 1,00                                             | 0,60                              | 27,9 (59)                        | 0                             |
| ESI 13              | 1,60                                             | 8,55                              | 11,1 (31,7)                      | 0                             |
| ESI 14              | 1,4                                              | 0,6                               | 18,1 (45,1)                      | 0                             |
| ESI 15              | 11,2                                             | 0,75                              | 31,4 (63)                        | 0                             |
| ESI 16              | 1,2                                              | 0,1                               | 7,0 (21,9)                       | 0                             |
| ESI 17              | 9                                                | 4,2                               | 52,0 (80,1)                      | 0                             |
| ESI 18              | 1,1                                              | 1,0                               | 12,0 (33,7)                      | 0                             |
| ESI 19              | 2,9                                              | 2,1                               | 24,6 (54,8)                      | 0                             |
| ESI 20              | 1,2                                              | 6,4                               | 47,8 (77,3)                      | 0                             |
| ESI 21              | 8,0                                              | 0,1                               | 7,0 (21,9)                       | 0                             |
| ESI 1               | 1,90                                             | 2,3                               | (27,0)                           | 33,0                          |
| ESI 2               | 1,87                                             | 9,3                               | (37,0)                           | 23,0                          |
| ESI 3               | 1,04                                             | 26,6                              | (47,0)                           | 13,0                          |

Vysvětlivky k tabulce:

- 1 Vzorky byly různé ethylenstyrenové interpolymery (ESI) číslo 1-21.
- 2 Zkratkou aPS je zde označován ataktický polystyren

## Zpracování

Ke směšování jednotlivých složek docházelo v točivém reometru Haake RC-90 vybaveném mísicí nádobou Rheomix 3000 (Haake) se standardními válcovými lopatkami. Míchací kapacita byla přibližně 200 gramů vzorku. Aby bylo získáno dostatečné množství materiálu pro tvarování vstřikováním, bylo pro každou směs provedeno směšování jednotlivých složek ve dvou várkách. Směšovací data pro každou várku byla uložena jako datový soubor. Pro tlakové tvarování bylo potřeba menší množství materiálu, takže stačilo provést směšování složek ve výše uvedeném zařízení pouze jednou.

Promíchané vzorky polymerů zahrnující vodivé saze nebo jiné vodivé přísady byly po ochlazení v kapalném dusíku rozmělněny v mlýnu Wiley (Model 4, výrobek firmy Thomas Scientific). Rozmělněné vzorky byly těsně před tvarováním sušeny přes noc ve vakuu. Tvarování vstřikováním bylo prováděno na tvarovacím zařízení Boy 30M, při teplotě válce 200 °C, teplotě trysky 210 °C a teplotě formy 45 °C. Tlak při tvarování vstřikováním byl obvykle 3,45 megapascalu (500 psi) a stabilizační tlak byl 3,79 megapascalu (550 psi). Celková doba trvání jednoho cyklu byla 40 sekund. Tvarované vzorky získané při jedné vstřikovací dávce zahrnovaly jednu tyč pro zkoušení pevnosti v tahu a jeden disk pro zkoušení rázové houževnatosti. Tvarované vzorky získané z prvních šesti vstřikovacích dávek byly obvykle odloženy stranou a bylo shromážděno dalších deset nebo více tvarovaných vzorků, podle toho kolik jich bylo možné vytvořit z množství vzorku dané polymerní směsi. Tlakové tvarování probíhalo v hydraulickém lisu Carver při teplotě tlačné desky  $195\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ . Tlak tlačné desky byl obvykle 541,12 megapascalu (5000 psig) a byl

udržován přibližně po dobu 4 minut. Po uvolnění tlaku byla forma umístěna do suchého ledu, aby došlo k rychlému ochlazení vzorku pro jeho snadné uvolnění z formy. Tvarovanými vzorky byly tyčinky o velikosti 6,25 centimetru x 1,25 centimetru.

Mnohé z níže uvedených příkladů jsou směsi kaučukově modifikovaných polypropylenů, které byly zpracovány tavením, tvarovány vstřikováním a následně byla testována jejich vodivost, rázová houževnatost při nízké teplotě (LTI) a viskozita taveniny (MFR). Obecně se považuje za nejlepší, pokud hodnoty všech tří uvedených parametrů jsou co nejvyšší. Při komerční výrobě pásků nebo přístrojových desek z termoplastických olefinů (TPO) je minimální hodnota rázové houževnatosti při nízké teplotě (LTI) 40,67 N.m (30 ft-lb).

Z údajů v tabulce 3 vyplývá, že přítomnost ethylenpropylenstyrenových (EPS) a ethylenstyrenových (ESI) interpolymérů zvyšovala vodivost jádra vzorku směsi a rovněž způsobila povrchovou vodivost směsi, jejíž povrch by jinak byl nevodivý. Vodivé vlastnosti povrchu směsi jsou výhodné, protože umožňují jednoduché uzemnění dané součástky vyrobené z této směsi.

Tabulka 3 Ethylenstyrenové (ESI) a ethylenpropylenstyrenové (EPS) polymery jakožto přísady polypropylenu (PP)

| Příklad | ESI<br>(Složka A) |         | Další polymer<br>(Složka C) |               | Degussa XE-2<br>(Složka B) |
|---------|-------------------|---------|-----------------------------|---------------|----------------------------|
|         | Druh              | Hmot. % | Druh                        | Hmot. %       | Hmot. %                    |
| 1*      | žádný             | 0       | IP60<br>PP 1<br>EG8180      | 7<br>52<br>35 | 6                          |
| 1       | EPS 1             | 35      | IP60<br>PP 1                | 7<br>52       | 6                          |
| 2       | EPS 2             | 35      | IP60<br>PP 1                | 7<br>52       | 6                          |
| 3       | EPS 3             | 35      | IP60<br>PP H702             | 7<br>52       | 6                          |
| 4       | ESI 1             | 35      | IP60<br>PP 1                | 7<br>52       | 6                          |
| 5       | ESI 2             | 35      | IP60<br>PP 1                | 7<br>52       | 6                          |

Tabulka 3 Ethylenstyrenové (ESI) a ethylenpropylenstyrenové (EPS) polymery jakožto přísady polypropylenu (PP) – dokončení

| Příklad | Vodivost<br>jádra <sup>a</sup><br>S/cm | Povrchová<br>vodivost <sup>a</sup><br>S/cm | LTI <sup>1</sup><br>N.m<br>(ft-lb) | Viskozita<br>taveniny<br>směsi<br>(MFR) |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1*      | 3E-5                                   | OL                                         | 58,3<br>(43,0)                     | 3,8                                     |
| 1       | 2E-4                                   | 2E-5                                       | 0,41<br>(0,3)                      | 6,2                                     |
| 2       | 1E-4                                   | 2E-5                                       | 0,68<br>(0,5)                      | 6,0                                     |
| 3       | 7E-5                                   | 9E-5                                       | 0,14<br>(0,1)                      | 4,7                                     |
| 4       | 2E-4                                   | 7E-5                                       | 0,14<br>(0,1)                      | 5,4                                     |
| 5       | 2E-4                                   | 4E-5                                       | 0,28<br>(0,2)                      | 4,8                                     |

Vysvětlivky k tabulce:

- a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-8}$  siemens/centimetr.
- 1 Rázová houževnatost při nízké teplotě.
- \* U čísla příkladu označuje srovnávací polymerní směs.

Z údajů v tabulce 4 vyplývá, že u polypropylenových směsí modifikovaných kaučukem, které byly vytvořeny tak, aby

zahrnovaly EG8180 (což je přísada zvyšující rázovou houževnatost) bylo možné zachovat rázovou houževnatost při nízké teplotě (LTI) a současně zajistit povrchovou vodivost takovýchto směsí. Při stejné koncentraci vodivých sazí měl polypropylen obsahující ethylenstyrenové interpolymery (ESI) modifikovaný kaučukem poněkud větší vodivost v jádře a výrazně vyšší povrchovou vodivost. Tento poněkud neočekávaný výsledek byl pozorován již u směsí, které obsahovaly již 10 hmotnostních procent ethylenstyrenového interpolymery (ESI).

Tabulka 4 Použití polystyrenu (PS), ethylenstyrenových (ESI) a ethylenpropylenstyrenových (EPS) polymerů v termoplastických polyolefinech (TPO)

| Příklad | ESI<br>(Složka A) |         | Další polymer<br>(Složka C) |               | Degussa XE-2<br>(Složka B) |
|---------|-------------------|---------|-----------------------------|---------------|----------------------------|
|         | Druh              | Hmot. % | Druh                        | Hmot. %       | Hmot. %                    |
| 2*      | žádný             | 0       | IP60<br>EG 8180<br>PP 1     | 7<br>35<br>53 | 5                          |
| 3*      | žádný             | 0       | IP60<br>EG 8180<br>PP 1     | 7<br>35<br>52 | 6                          |
| 6       | ESI 3             | 10      | IP60<br>EG 8180<br>PP 1     | 7<br>26<br>53 | 4                          |
| 7       | ESI 3             | 10      | IP60<br>EG 8180<br>PP 1     | 7<br>25<br>53 | 5                          |
| 8       | ESI 2             | 13      | EG 8180<br>PP 1             | 29<br>52      | 6                          |
| 9       | ESI 1             | 10      | IP60<br>EG 8180<br>PP 1     | 7<br>25<br>52 | 6                          |

Tabulka 4 Použití polystyrenu (PS), ethylenstyrenových (ESI) a ethylenpropylenstyrenových (EPS) polymerů v termoplastických polyolefinech (TPO) - pokračování

| Příklad | ESI<br>(Složka A) |         | Další polymer<br>(Složka C) |         | Degussa XE-2<br>(Složka B) |
|---------|-------------------|---------|-----------------------------|---------|----------------------------|
|         | Druh              | Hmot. % | Druh                        | Hmot. % | Hmot. %                    |
| 10      | ESI 2             | 10      | IP60                        | 7       | 6                          |
|         |                   |         | EG 8180                     | 25      |                            |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |
| 11      | ESI 1             | 10      | IP60                        | 7       | 6                          |
|         |                   |         | EG 8180                     | 25      |                            |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |
| 12      | ESI 3             | 10      | IP60                        | 7       | 6                          |
|         |                   |         | EG 8180                     | 25      |                            |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |
| 13      | EPS 1             | 13      | EG 8180                     | 29      | 6                          |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |
| 14      | EPS 2             | 13      | EG 8180                     | 29      | 6                          |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |
| 15      | EPS 3             | 13      | EG 8180                     | 29      | 6                          |
|         |                   |         | PP 1                        | 52      |                            |

Tabulka 4 Použití polystyrenu (PS), ethylenstyrenových (ESI) a ethylenpropylenstyrenových (EPS) polymerů v termoplastických polyolefinech (TPO) - dokončení

| Příklad | Vodivost<br>jádra <sup>a</sup><br>S/cm | Povrchová<br>vodivost <sup>a</sup><br>S/cm | LTI <sup>1</sup><br>N.m<br>(ft-lb) | Viskozita<br>taveniny<br>směsi<br>(MFR) |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| 2*      | 3E-6                                   | OL                                         | 54,23 (40,0)                       | 4,8                                     |
| 3*      | 3E-5                                   | OL                                         | 58,3 (43,0)                        | 4,5                                     |
| 6       | 6E-7                                   | OL                                         | 60,74 (44,8)                       | 6,1                                     |
| 7       | 1E-5                                   | OL                                         | 59,93 (44,2)                       | 4,6                                     |
| 8       | 6E-6                                   | OL                                         | 61,42 (45,3)                       | 2,8                                     |
| 9       | 8E-5                                   | 2E-5                                       | 42,17 (31,1)                       | 3,6                                     |
| 10      | 9E-5                                   | 2E-8                                       | 63,05 (46,5)                       | 3,7                                     |
| 11      | 9E-6                                   | 4E-6                                       | 58,57 (43,2)                       | 4,0                                     |
| 12      | 3E-5                                   | 2E-6                                       | 33,08 (24,4)                       | 3,5                                     |
| 13      | 8E-6                                   | 2E-7                                       | 62,91 (46,4)                       | 3                                       |
| 14      | 1E-5                                   | 5E-8                                       | 62,1 (45,8)                        | 3,1                                     |
| 15      | 2E-5                                   | OL                                         | 61,83 (45,6)                       | 2,9                                     |

Vysvětlivky k tabulce:

- a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-8}$  siemens/centimetr.
- 1 Rázová houževnatost při nízké teplotě.
- \* U čísla příkladu označuje srovnávací polymerní směs.

Z údajů v tabulce 5 vyplývá, že u směsí jejichž základem byl polypropylen obsahující EG8200 jakožto činidlo pro zvýšení

rázové houževnatosti a které obsahovaly ethylenstyrenové interpolymery (ESI), došlo ke zlepšení vodivosti.

Tabulka 5 Použití ethylenstyrenových (ESI) interpolymérů v termoplastických polyolefinech

| Příklad | ESI<br>(Složka A) |         | Další polymer<br>(Složka C) |               | Degussa XE-2<br>(Složka B) |
|---------|-------------------|---------|-----------------------------|---------------|----------------------------|
|         | Druh              | Hmot. % | Druh                        | Hmot. %       | Hmot. %                    |
| 16      | ESI 3             | 10      | IP60<br>EG 8200<br>PP 1     | 7<br>26<br>53 | 4                          |
| 17      | ESI 3             | 10      | IP60<br>EG 8200<br>PP 1     | 7<br>25<br>53 | 5                          |
| 18      | ESI 3             | 10      | IP60<br>EG 8200<br>PP 1     | 7<br>25<br>52 | 6                          |
| 4*      | žádný             | 0       | IP60<br>EG 8200<br>PP 1     | 7<br>35<br>54 | 4                          |
| 5*      | žádný             | 0       | IP60<br>EG 8200<br>PP 1     | 7<br>35<br>53 | 5                          |

Tabulka 5 Použití ethylenstyrenových (ESI) interpolymérů v termoplastických polyolefinech - dokončení

| Příklad | Vodivost<br>jádra <sup>a</sup><br>S/cm | Povrchová<br>vodivost <sup>a</sup><br>S/cm | LTI <sup>1</sup><br>N.m<br>(ft-lb) | Viskozita<br>taveniny<br>směsi<br>(MFR) |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| 16      | 1E-6                                   | OL                                         | 58,57 (43,2)                       | 10,6                                    |
| 17      | 2E-5                                   | OL                                         | 26,85 (19,8)                       | 8,3                                     |
| 18      | 7E-5                                   | 6E-8                                       | 15,86 (11,7)                       | 7,6                                     |
| 4*      | 2E-6                                   | OL                                         | 58,03 (42,8)                       | 11,8                                    |
| 5*      | 2E-5                                   | OL                                         | 57,08 (42,1)                       | 9,6                                     |

Vysvětlivky k tabulce:

- a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-8}$  siemens/centimetr.
- 1 Rázová houževnatost při nízké teplotě.
- \* U čísla příkladu označuje srovnávací polymerní směs.

Z údajů v tabulce 6 vyplývá, že přidavkem ethylenstyrenových interpolymérů (ESI) do různých hostitelských polymerů byla, při stejné koncentraci vodivých sazí, zvýšena vodivost těchto polymerů ve srovnání se srovnávacími vzorky, při jejichž výrobě nebyl do polymerů přidáván žádný ethylenstyrenový interpolymér (ESI).

Tabulka 6 Použití ethylenstyrenových (ESI) interpolymérů  
jakožto přísad do polovodiivých polymerů obsahujících  
vodivé saze

| Příklad | Další polymer<br>(Složka C) | ESI<br>(Složka A) |                    | Degussa<br>XE-2<br>(Složka B) | Vodivost<br>jádra<br>S/cm |
|---------|-----------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------|
|         |                             | Druh              | Hmot. %<br>styrenu | Hmot. %                       |                           |
| 6*      | PP1                         | -                 | 0                  | 2                             | 1,1E-6                    |
| 19      |                             | ESI 13            | 25                 | 2                             | 1,1E-4                    |
| 20      |                             | ESI 12            | 25                 | 2                             | 1,8E-8                    |
| 7*      | EG8180                      |                   | 0                  | 2                             | OL                        |
| 21      |                             | ESI 13            | 25                 | 2                             | Ol                        |
| 22      |                             | ESI 12            | 25                 | 2                             | Ql                        |
| 8*      | Styron 665                  |                   | 0                  | 2                             | OL                        |
| 23      |                             | ESI 13            | 25                 | 2                             | 7,2E-8                    |
| 24      |                             | ESI 12            | 25                 | 2                             | Ol                        |
| 9*      | Styron 680                  |                   | 0                  | 2                             | 2,9E-8                    |
| 25      |                             | ESI 13            | 25                 | 2                             | 6,8E-8                    |
| 26      |                             | ESI 12            | 25                 | 2                             | 3,7E-8                    |

Vysvětlivky k tabulce:

a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-8}$  siemens/centimetr.

\* U čísla příkladu označuje srovnávací polymerní směs

Vyváženost fyzikálních vlastností a vodivosti je důležitým rysem předmětného vynálezu. Polypropyleny (PP), polystyreny (PS), ethylenstyrenové interpolyмеры (ESI) i ethylenpropylenstyrenové interpolyмеры (EPS) mají podobné perkolační vlastnosti (posuzováno z hlediska závislosti vyvolání vodivosti na koncentraci vodivých přísad). To znamená, že pokud je do uvedených polymerů přidáno stejné množství vodivých přísad, je jejich vodivost podobná. Avšak po přidání podobného množství vodivých přísad byla u polypropylenů (PP) a polystyrenů (PS) pozorována větší křehkost než u ethylenstyrenových interpolymerů (ESI) nebo ethylenpropylenstyrenových interpolymerů (EPS), jak vyplynulo například z měření modulu pružnosti v ohybu. Vyváženost fyzikálních vlastností se liší při porovnání ethylenstyrenových interpolymerů (ESI) a ethylenpropylenstyrenových interpolymerů (EPS) s, například ethylen- $\alpha$ -olefinovými kopolymerými (AOC). Pružnosti ethylen- $\alpha$ -olefinových kopolymerů (AOC) obsahujících vodivé přísady, ethylenstyrenových interpolymerů (ESI) a ethylenpropylenstyrenových interpolymerů (EPS) jsou sice podobné při podobném obsahu vodivých přísad v jednotlivých polymerech, avšak množství vodivých sazí potřebná pro dosažení stejné vodivosti se liší, přičemž do ethylen- $\alpha$ -olefinových kopolymerů (AOC) je potřeba přidávat více vodivých sazí než do ethylenstyrenových interpolymerů (ESI) nebo ethylenpropylenstyrenových interpolymerů (EPS).

V tabulce 7 jsou uvedeny vodivosti různých polymerů obsahujících různá množství vodivých sazí Degussa XE-2. Z těchto údajů vyplývá, že ethylenstyrenové interpolyмеры (ESI) a ethylenpropylenstyrenové interpolyмеры (EPS) mají

podobnou vodivost jako polystyren (PS) a výrazně vyšší vodivost než polyolefiny, zejména ethylenoxidové (EO) kaučuky, jako je například EG8180, pokud jsou modifikovány tak, aby byly polovodivé.

Dobré perkolační vlastnosti pozorované v případech, kdy složkami směsí podle předmětného vynálezu jsou primárně amorfni interpolymery, jsou poněkud neočekávané. Bylo zjištěno, že polovodivost roste s krystalinitou daného polymeru. Tak například polypropylen (PP), polymer s výraznou krystalinitou, je po přidavku příslušného množství vodivé přísady polovodivý. Oproti tomu kaučuky Engage<sup>®</sup>, které jsou amorfni, jsou po přidání stejného množství vodivé přísady jen velmi málo polovodivé.

Tabulka 7 Vodivost jednotlivých složek směsí v závislosti na  
přidaném množství přísady Degussa XE-2

| Příklad | Polymer      | Degussa XE-2<br>hmotnostní % | Vodivost <sup>a</sup><br>S/cm |
|---------|--------------|------------------------------|-------------------------------|
| 10*     | Engage 8180  | 10                           | 4E-7                          |
|         |              | 20                           | 9,1E-2                        |
|         |              | 30                           | 0,55                          |
| 11*     | Profax® 6331 | 10                           | 2E-2                          |
| 12*     | Styron® 665  | 10                           | 2E-3                          |
| 13*     | Styron® 680  | 10                           | 2E-4                          |
| 27      | EPS 1        | 10                           | 3E-3                          |
| 28      | EPS 2        | 10                           | 2E-2                          |
| 29      | EPS 3        | 10                           | 2E-2                          |
| 30      | ESI 2        | 10                           | 3E-3                          |
| 31      | ESI 4        | 10                           | 6E-3                          |
| 32      | ESI 1        | 10                           | 2E-2                          |
| 33      | ESI 13       | 30                           | 0,47                          |
| 34      | ESI 5        | 30                           | 0,45                          |
| 35      | ESI 11       | 30                           | 0,52                          |
| 36      | ESI 12       | 30                           | 0,64                          |
| 37      | ESI 3        | 10                           | 1E-8                          |
| 38      | ESI 5        | 10                           | 1E-5                          |
| 39      | ESI 6        | 10                           | 1E-3                          |

Vysvětlivky k tabulce:

- a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-3}$  siemens/centimetr.
- \* U čísla příkladu označuje srovnávací polymerní směs.

Tabulka 8

| ESI 16  |                                |                |                        | Druhý ESI                                  |                |                     | Vodivost <sup>a*</sup><br>6 hmot. %<br>Degussa XE-2 |
|---------|--------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Příklad | hmot. %<br>(mol. %)<br>styrenu | G <sup>b</sup> | hmot. %<br>ve<br>směsi | hmot. %<br>(mol. %)<br>styrenu (ESI<br>č.) | G <sup>b</sup> | hmot. %<br>ve směsi | S/cm                                                |
| 40      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 94                     |                                            |                | 0                   | 4,5E-6                                              |
| 41      |                                |                |                        | 80,0 (51,8)<br>(ESI 20)                    | 10,0           | 94                  | 7,8E-3                                              |
| 42      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 75                     | 80,0 (51,8)<br>(ESI 20)                    | 10,0           | 19                  | 2,5E-4 (1,5E-3)                                     |
| 43      |                                |                |                        | 63,0 (31,4)<br>(ESI 15)                    | 11,2           | 94                  | 8,8E-5                                              |
| 44      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 75                     | 63,0 (31,4)<br>(ESI 15)                    | 11,2           | 19                  | 1,4E-3 (2,0E-5)                                     |
| 45      |                                |                |                        | 55,0 (24,8)<br>(ESI 19)                    | 2,9            | 94                  | 1,3E-6                                              |
| 46      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 75                     | 55,0 (24,8)<br>(ESI 19)                    | 2,9            | 19                  | 1,8E-4 (3,6E-6)                                     |
| 47      |                                |                |                        | 45,0 (18,0)<br>(ESI 14)                    | 1,4            | 94                  | 2,3E-8                                              |
| 48      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 75                     | 45,0 (18,0)<br>(ESI 14)                    | 1,4            | 19                  | 3,6E-4 (3,4E-6)                                     |
| 49      |                                |                |                        | 34,0 (12,2)<br>(ESI 18)                    | 1,1            | 94                  | 3,2E-7                                              |
| 50      | 22,0<br>(7,1)                  | 1,2            | 75                     | 34,0 (12,2)<br>(ESI 18)                    | 1,1            | 19                  | 9,2E-5 (3,4E-6)                                     |

Vysvětlivky k tabulce:

- a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-5}$  siemens/centimetr.
- b Index toku taveniny Göttfert
- \* Tlakově tvarované vzorky, hodnoty v závorkách udávají teoretickou vodivost vypočtenou prostým součtem vodivostí jednotlivých složek.

Tlakové tvarování probíhalo v lisu Carver model 2967 3 minuty při tlaku 68,95 megapascalu (10000 psi) a teplotě 196,11 °C (385 °F). Z uvedených výsledků obecně vyplývá, že při použití dvou ethylenstyrenových interpolymérů s různým obsahem styrenu se dosáhne vyšší vodivosti, při stejném množství použité vodivé přísady, než v případě, kdy je použit jeden ethylenstyrenový interpolymér. Výjimkou je srovnání s případem, kdy byl použit pouze jediný ethylenstyrenový interpolymér, který obsahoval více než 75 hmotnostních procent styrenu.

#### Příklady 51-53

Z výsledků těchto příkladů, stejně jako z tabulky 8, obecně vyplývá, že při použití dvou ethylenstyrenových interpolymérů s různým obsahem styrenu se dosáhne vyšší vodivosti, při stejném množství použité vodivé přísady, než v případě, kdy je použit jeden ethylenstyrenový interpolymér.

Tabulka 9

| První ESI<br>ESI 14 |                             |                |                     | Druhý ESI                               |                |                     | Vodivost <sup>a*</sup><br>6 hmot. %<br>Degussa XE-2 |
|---------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Příklad             | hmot. %<br>(mol. %) styrenu | G <sup>b</sup> | hmot. %<br>ve směsi | hmot. %<br>(mol. %) styrenu<br>(ESI č.) | G <sup>b</sup> | hmot. %<br>ve směsi | S/cm                                                |
| 51                  | 45,0<br>(18,0)              | 1,4            | 94                  |                                         |                | 0                   | 2,3E-8                                              |
| 52                  |                             |                |                     | 80,0 (51,8)<br>(ESI 17)                 | 10,0           | 94                  | 7,8E-3                                              |
| 53                  | 45,0<br>(18,0)              | 1,4            | 75                  | 80,0 (51,8)<br>(ESI 20)                 | 10,0           | 19                  | 3,2E-5 (1,5E-3)                                     |

Vysvětlivky k tabulce:

a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-8}$  siemens/centimetr.

b Index toku taveniny Göttfert

\* Hodnoty v závorkách udávají teoretickou vodivost vypočtenou prostým součtem vodivostí jednotlivých složek.

Tyto výsledky ukázaly, že pokud obsah styrenu v minoritní složce dané směsi byl menší nebo rovný 75 hmotnostním procentům, byl pozorovaný přírůstek ve vodivosti větší než vodivost směsi vypočítaná prostým součtem vodivostí jednotlivých složek.

Příklady 54-65

V těchto příkladech, jejichž výsledky jsou shrnuty v tabulce 10, byla modifikace ethylenstyrenových interpolymérů pro zvýšení jejich vodivosti prováděna přidáním jiné vodivé

přísady, kterou byl téměř bíle zbarvený anorganický polovodič FT-1000, který vyrábí firma Nagase Corporation. Aby bylo dosaženo polovodivosti bylo potřeba použít větší množství této přísady ve srovnání s použitým množstvím vodivých sazí. Z výsledků v tabulce 10, podobně jako z výsledků v tabulce 9, vyplývá, že při použití dvou ethylenstyrenových interpolymérů s různým obsahem styrenu se dosáhne vyšší vodivosti, při stejném množství použité vodivé přísady, než v případě, kdy je použit jeden ethylenstyrenový interpolymér. Tyto výsledky rovněž ukázaly, že pro účely tohoto vynálezu bylo možné použít několik různých druhů anorganických polovodivých oxidů. Vodivé směsi připravené v těchto příkladech jsou důležité, protože mají, oproti černě zbarveným polymerům modifikovaným vodivými sazemi, bílou barvu. Bílé zbarvení umožňuje snadnou kontrolu tvarovaného výrobku na přítomnost dalších nečistot, jako jsou prach a jiné částice, která je zvláště žádoucí v prostředí čistých místností.

Tabulka 10

| Příklad | Složka A<br>(hmot. % ve<br>směsi) | Ethylenstyrenový interpolýmer (ESI)<br>Složka B (hmot. %) |                |                     |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|---------------------|
|         |                                   | hmot. % (mol. %)<br>styrenu (ESI č.)                      | G <sup>c</sup> | hmot. % ve<br>směsi |
| 54      | FT-1000(35)                       | 77,0(47,4) (ESI20)                                        | 1,2            | 65                  |
| 55      | FT-1000(35)                       | 80,0(51,8) (ESI17)                                        | 10,0           | 65                  |
| 56      | FT-1000(35)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 52                  |
| 57      | FT-1000(35)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 13                  |
| 58      | FT-1000(35)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 52                  |
| 59      | FT-SN-100D(40)                    | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 60      | ET-300W(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 61      | ET-500W(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 62      | FT-3000(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 63      | SN-100P(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 64      | FT-1000(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 12                  |
| 65      | FT-1000(40)                       | 22,0(7,06) (ESI16)                                        | 1,2            | 48                  |

Tabulka 10 - dokončení

| Příklad | Složka C (hmotnostní %)              |                |                     | Vodivost <sup>a</sup> |
|---------|--------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------|
|         | hmot. % (mol. %)<br>styrenu (ESI č.) | G <sup>b</sup> | hmot. %<br>ve směsi | S/cm                  |
| 54      | –                                    | –              | –                   | < 1E-8                |
| 55      | –                                    | –              | –                   | 3,7E-8                |
| 56      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 13                  | 6,0E-8                |
| 57      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 52                  | 1,5E-7                |
| 58      | 66 (34,3)                            | 11,2           | 13                  | < 1E-8                |
| 59      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | 4,1E-6                |
| 60      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | < 1E-8                |
| 61      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | < 1E-8                |
| 62      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | 9,0E-8                |
| 63      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | 8,6E-6                |
| 64      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 48                  | 1,3E-6                |
| 65      | 80,0 (51,8) (ESI17)                  | 10,0           | 12                  | 1,7E-5                |

Vysvětlivky k tabulce:

a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-5}$  siemens/centimetr.

b Index toku taveniny Göttfert

Příklad 66

Tento příklad prokázal, že použití dvou nebo více ethylenstyrenových interpolymérů je výhodné také v případě polypropylenu („TPO“) modifikovaného kaučukem, protože jejich

přidáním došlo ke zvýšení povrchové vodivosti ve srovnání se směsmi neobsahujícími žádné ethylenstyrenové interpolymery.

Tabulka 11 Obě směsi obsahovaly 12 hmotnostních procent vodivých sazí Cabot XE-72

| Polypropylen<br>(PP44) |         | Polyethylen |         | Kaučuk |         | ESI21                       |                |         |
|------------------------|---------|-------------|---------|--------|---------|-----------------------------|----------------|---------|
| Příklad                | Hmot. % | Název       | Hmot. % | Název  | Hmot. % | Hmot. %<br>(mol. %) styrenu | G <sup>b</sup> | Hmot. % |
| 66                     | 52      |             | 0       | EG8200 | 26      | 22(7,1)                     | 8              | 5       |
| 14*                    | 49      | IP-60       | 6       | EG8200 | 33      |                             |                |         |

Tabulka 11 Obě směsi obsahovaly 12 hmotnostních procent vodivých sazí Cabot XE-72 - dokončení

| Polypropylen<br>(PP44) |         | ESI17                       |                |         | Vodivost <sup>a</sup><br>jádra | Povrchová<br>vodivost <sup>a</sup> |
|------------------------|---------|-----------------------------|----------------|---------|--------------------------------|------------------------------------|
| Příklad                | Hmot. % | Hmot. %<br>(mol. %) styrenu | G <sup>b</sup> | Hmot. % | S/cm                           | S/cm                               |
| 66                     | 52      | 80(51,8)                    | 10             | 5       | 1,0E-6                         | 2,6E-8                             |
| 14*                    | 49      |                             |                |         | 4,9E-6                         | < 1,0E-8                           |

Vysvětlivky k tabulce:

a Hodnoty vodivosti jsou udávány v exponenciálním vyjádření, kde například 3E-5 znamená  $3,0 \times 10^{-5}$ . Hodnota OL znamená, že vodivost byla menší než  $1 \times 10^{-5}$  siemens/centimetr.

b Index toku taveniny Göttfert

Z údajů v tabulce 11 vyplývá, že pokud byly ve směsi s polypropylenem modifikovaným kaučukem přítomny dvě ethylenstyrenové interpolymerní složky, bylo možné pozorovat vodivost jak na povrchu výrobku tvarovaného vstřikováním, tak v jeho jádře. Tato skutečnost umožňuje například zlepšení účinnosti nanášení barvy na automobilové součástky, jako jsou nárazníky, dveřní panely, kryty zrcátek apod.

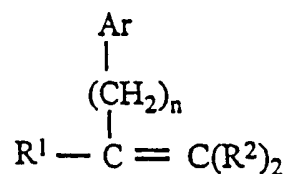
## P A N T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směs polymerních materiálů **vyznačující se** tím, že zahrnuje
- (A) od 1 do 99,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jednoho v podstatě statistického interpolymeru, přičemž uvedený interpolymery:
- (1) obsahuje od 0,5 do 65 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
    - (a) alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, nebo
    - (b) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru, nebo
    - (c) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru;
  - (2) obsahuje od 35 do 99,5 molárního procenta polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku;
  - (3) má číselně střední molekulovou hmotnost ( $M_n$ ) větší než 1000;
  - (4) má index toku taveniny ( $I_2$ ) od 0,01 do 1000;
  - (5) má distribuci molekulových hmotností vyjádřenou poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) od 1,5 do 20; a

- (B) od 99 do 0,01 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jedné nebo více vodivých přísad a/nebo jedné nebo více přísad s vysokou magnetickou permeabilitou; a
- (C) od 0 do 98,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jednoho nebo více polymerů lišících se od polymeru popsaneho v bodu A.

2. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že

- (i) složka A je ve směsi obsažena v množství od 5 do 97 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C;
- (ii) složka A obsahuje od 1 do 55 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
  - (a) alespoň jednoho z uvedených vinylových nebo vinylidenových monomerů, složky A(1)(a), kterou představuje sloučenina obecného vzorce:



kde

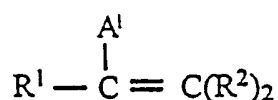
$\text{R}^1$  je vybráno ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;

$\text{R}^2$  jsou obě nezávisle vybrané ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku,

výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;

Ar je fenylová skupina nebo fenylová skupina substituovaná jedním až pěti substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atom halogenu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a haloalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; a n nabývá hodnot od 0 do 4; nebo

(b) alespoň jednoho z uvedených stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylových nebo vinylidenových monomerů, složky A(1)(b), kterou představuje sloučenina obecného vzorce:



kde

A<sup>1</sup> je stericky objemný alifatický nebo cykloalifatický substituent obsahující až 20 atomů uhlíku,

R<sup>1</sup> je vybráno ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku, výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu;

R<sup>2</sup> jsou obě nezávisle vybrané ze skupiny zbytků zahrnující atom vodíku a alkylové skupiny obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku,

výhodně atom vodíku nebo methylovou skupinu; nebo

$R^1$  a  $A^1$  spolu tvoří kruhový systém; nebo

(c) směsi alespoň jednoho z uvedených vinylových nebo vinylidenových aromatických monomerů a alespoň jednoho z uvedených stericky bráněných alifatických nebo cykloalifatických vinylových nebo vinylidenových monomerů;

- (iii) složka A obsahuje od 45 do 99 molárních procent polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho z uvedených alifatických  $\alpha$ -olefinů vybraných ze skupiny zahrnující ethylen nebo směsi ethylenu a alespoň jednoho uhlovodíku vybraného ze skupiny zahrnující propylen, 4-methylpenten, 1-buten, 1-hexen a 1-okten;
- (iv) číselně střední molekulová hmotnost ( $M_n$ ) složky A je od 5000 do 1000000;
- (v) index toku taveniny ( $I_2$ ) složky A je od 0,1 do 100;
- (vi) distribuce molekulových hmotností složky A vyjádřená poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) je od 1,8 do 10;
- (vii) složka B je ve směsi obsažena v množství od 0,5 do 50 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C a jedné nebo více složek vybraných ze skupiny zahrnující
  - a) vodivé saze, uhlíková vlákna, grafit nebo grafitová vlákna;
  - b) kovy a slitiny vybrané ze skupiny zahrnující železo, nikl, ocel, hliník, zinek, olovo, měď,

bronz, mosaz, cín, zirkonium, stříbro a zlato;

c) obohacené a/nebo neobohacené konjugované přirozeně elektricky vodivé homopolymery a kopolymery vybrané ze skupiny zahrnující substituované a nesubstituované polyaniliny, polyacetyleny, polypyrroly, poly(fenylensulfidy), polyindoly, polythiofeny a poly(alkyl)thiofeny, polyfenyleny, polyvinylen/fenyleny, statistické nebo blokové kopolymery acetylenů a thiofenů, anilinů a thiofenů, poly(N-methyl)pyrrol, poly(ortho-ethoxy)anilin, polyethylendioxythiofen (PEDT) a poly(3-oktyl)thiofen;

d) polovodiče a vodiče vybrané ze skupiny zahrnující obohacené a neobohacené oxidy a nitridy kovů vybrané ze skupiny zahrnující oxid tantalu, oxid cínu obohacený indiem, oxid cínu obohacený antimonem, oxid titaničitý potažený oxidem cínu obohaceným antimonem a nitrid hlinitý; a obohacený oxid titaničitý;

e) přísady s vysokou magnetickou permeabilitou vybrané ze skupiny zahrnující magnetit, oxid železnato-železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), manganato-zinečnatý ferit a částice manganato-zinečnatého feritu potažené vrstvou stříbra;

(viii) složka C je ve směsi obsažena v množství od 2,5 do 94,5 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C a jedné nebo více složek vybraných ze skupiny zahrnující homopolymery

a kopolymery styrenu,  $\alpha$ -olefinové homopolymery a interpolymery, termoplastické olefiny, styrenové kopolymery, elastomery, termosetové polymery, vinylhalogenidové polymery a technické termoplasty.

3. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že
- (i) složka A je ve směsi obsažena v množství od 10 do 94,5 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C;
  - (ii) složka A obsahuje od 2 do 50 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
    - (a) skupiny sloučenin zahrnující styren,  $\alpha$ -methylstyren, ortho-, meta- a para-methylstyren a styreny s halogenovaným benzenovým jádrem, nebo
    - (b) skupiny sloučenin zahrnující 5-ethyliden-2-norbornen nebo 1-vinylcyklohexen, 3-vinylcyklohexen a 4-vinylcyklohexen; nebo
    - (c) směsi alespoň jedné sloučeniny uvedené v bodě a) a alespoň jedné sloučeniny uvedené v bodě b);
  - (iii) složka A obsahuje od 50 do 98 molárních procent polymerních jednotek odvozených od ethylenu nebo směsi ethylenu s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny obsahujícími od 3 do 8 atomů uhlíku;
  - (iv) číselně střední molekulová hmotnost ( $M_n$ ) složky A je od 10000 do 500000;
  - (v) index toku taveniny ( $I_2$ ) složky A je od 0,5 do 30;
  - (vi) distribuce molekulových hmotností složky A vyjádřená poměrem hmotnostně střední molekulové

- hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) je od 2 do 5; a
- (vii) složka B je ve směsi obsažena v množství od 1 do 25 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C a je vybrána ze skupiny zahrnující vodivé saze, uhlíková vlákna, grafit nebo grafitová vlákna, a obohacené a/nebo neobohacené konjugované přirozeně elektricky vodivé polymery vybrané ze skupiny zahrnující substituované a nesubstituované polyaniliny, polyacetyleny, polypyrroly, poly(fenylensulfidy), polyindoly, polythiofeny a poly(alkyl)thiofeny, polyfenyleny, polyvinylen/fenyleny, statistické nebo blokové kopolymery acetylenů a thiofenů, anilinů a thiofenů, poly(N-methyl)pyrrol, poly(ortho-ethoxy)anilin, polyethylendioxythiofen (PEDT), poly(3-oktyl)thiofen; oxid cínu obohacený indiem, oxid cínu obohacený antimonem, oxid titaničitý potažený oxidem cínu obohaceným antimonem; magnetit, oxid železnato-železitý ( $Fe_3O_4$ ), manganato-zinečnatý ferit a částice manganato-zinečnatého feritu potažené vrstvou stříbra; a
- (viii) složka C je ve směsi obsažena v množství od 5 do 89 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C a je jí jeden nebo více olefinových homopolymerů a kopolymerů vybraných ze skupiny zahrnující polypropylen, propylen- $\alpha$ -olefinové kopolymery, ve kterých  $\alpha$ -olefinový monomer obsahuje 4 až 20 atomů uhlíku, polyethylen a

ethylen- $\alpha$ -olefinové kopolymery, ve kterých  $\alpha$ -olefinový monomer obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku, polyester, polyamid, polyfenylenoxid, polykarbonát.

4. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že
- (i) uvedeným vinylovým nebo vinylidenovým aromatickým monomerem, složkou A1(a), je styren;
  - (ii) uvedeným alifatickým  $\alpha$ -olefinem, složkou A2, je ethylen nebo směs ethylenů s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny obsahujícími 3 až 8 atomů uhlíku;
  - (iii) uvedená vodivá přísada, složka B, je vybrána ze skupiny zahrnující vodivé saze, uhlíková vlákna, grafit nebo grafitová vlákna; a
  - (iv) uvedený termoplastický polyolefin, složka C, je vybrán ze skupiny zahrnující jeden nebo více olefinových homopolymerů a kopolymerů vybraných ze skupiny zahrnující polypropylen, polypropylen- $\alpha$ -olefinové kopolymery, ve kterých  $\alpha$ -olefinový monomer obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku, polyethylen, polyethylen- $\alpha$ -olefinové kopolymery, ve kterých  $\alpha$ -olefinový monomer obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku, ethylvinylacetát (EVA) a polypropylen modifikovaný kaučukem.
5. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že
- (i) složkou B je obohacený nebo neobohacený konjugovaný přirozeně vodivý polymer vybraný ze skupiny zahrnující substituované a nesubstituované polyaniliny, polyacetyleny, polypyrroly, poly(fenylensulfidy), polyindoly, polythiofeny a poly(alkyl)thiofeny, polyfenyleny,

polyvinylen/fenylene, statistické nebo blokové  
kopolymery acetylenů a thiofenů, anilinů a  
thiofenů, poly(N-methyl)pyrrol,  
poly(ortho-ethoxy)anilin, polyethylendioxythiofen  
(PEDT) a poly(3-oktyl)thiofen.

6. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že složkou B je magnetická částice vybraná ze skupiny zahrnující magnetit, oxid železnato-železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), manganato-zinečnatý ferit a částice manganato-zinečnatého feritu potažené vrstvou stříbra.
7. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že
- (i) složkou C jsou homogenní interpolymery s úzkou distribucí větví a distribucí směsi, při jejichž výrobě se používá katalyzátorový systém na bázi metalocenů.
8. Směs podle nároku 7 **vyznačující se tím**, že
- (i) složka C zahrnuje v podstatě lineární interpolymery.
9. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že
- (i) uvedeným vinylovým nebo vinylidenovým aromatickým monomerem, složkou A1(a), je styren;
  - (ii) uvedeným alifatickým  $\alpha$ -olefinem, složkou A2, je ethylen nebo směs ethylenu s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny obsahujícími 3 až 8 atomů uhlíku;
  - (iii) uvedenou vodivou přísadou, složkou B, je polyanilin.

10. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že
- (i) uvedeným vinylovým nebo vinylidenovým aromatickým monomerem, složkou A1(a), je styren;
  - (ii) uvedeným alifatickým  $\alpha$ -olefinem, složkou A2, je ethylen nebo směs ethylenů s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny obsahujícími 3 až 8 atomů uhlíku;
  - (iii) uvedená vodivá přísada, složka B, je vybrána ze skupiny zahrnující oxid cínu obohacený indiem, oxid cínu obohacený antimonem nebo oxid titaničitý potažený oxidem cínu obohaceným antimonem.
11. Směs podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že složka C je vybrána ze skupiny zahrnující jeden nebo více polyisoprenových, polybutadienových, přírodních kaučuků, ethylenpropylenových kaučuků, ethylenpropylendienových (EPDM) kaučuků, styrenbutadienových kaučuků a termoplastických polyurethanů.
12. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje složku (D), kterou je přísada vybraná ze skupiny zahrnující mastek, uhličitan vápenatý, trihydát oxidu hlinitého, skleněná vlákna, mramorový prach, cementový prach, jíl, živec, oxid křemičitý nebo sklo, mikronizovaný oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, hydroxid hořečnatý, oxid cínu obohacený indiem, oxid antimonu, oxid zinečnatý, síran barnatý, křemičitan hlinitý, křemičitan vápenatý, oxid titaničitý, titanáty, skleněné mikrokuličky, křídou nebo jakoukoli kombinací těchto látek.

13. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
14. Směs podle nároku 4 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
15. Směs podle nároku 5 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
16. Směs podle nároku 6 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
17. Směs podle nároku 8 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
18. Směs podle nároku 9 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
19. Směs podle nároku 10 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
20. Směs podle nároku 11 **vyznačující se tím**, že složkou A je síťovaný interpolymmer.
21. Směs podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že magnetická permeabilita složky B je dvacetkrát větší než magnetická permeabilita mědi.
22. Směs podle nároku 21 **vyznačující se tím**, že magnetická permeabilita složky B je stokrát větší než magnetická permeabilita mědi.

23. Výrobek získaný vstřikováním, lisováním, extrudováním, koextrudováním nebo vyfukováním, odléváním z roztoku, tepelným tvarováním nebo odstředivým litím **vyznačující se tím**, že je vyrobený ze směsi podle nároku 1.
24. Výrobek **vyznačující se tím**, že se vyrábí nanášením směsi podle nároku 1 na podkladový materiál.
25. Deska, fólie, vícevrstvá struktura **vyznačující se tím**, že je vyrobená ze směsi podle nároku 1.
26. Zásobník drátu nebo kabelu **vyznačující se tím**, že je vyrobený ze směsi podle nároku 1.
27. Pneumatika **vyznačující se tím**, že je vyrobená ze směsi podle nároku 1.
28. Podlahový systém, deska pracovního stolu nebo pultová deska **vyznačující se tím**, že je vyrobená ze směsi podle nároku 1.
29. Vodivá pěna nebo vlákno **vyznačující se tím**, že je vyrobené ze směsi podle nároku 1.

30. Vodivá pěna **vyznačující se tím**, že zahrnuje směs polymerních materiálů zahrnujících

- (A) od 10 do 90 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň jednoho v podstatě statistického interpolymery, přičemž uvedený interpolymery:
  - (1) obsahuje od 0,5 do 65 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
    - (a) alespoň jednoho vinylového nebo vinyldenového aromatického monomeru, nebo
    - (b) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinyldenového monomeru, nebo
    - (c) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinyldenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinyldenového monomeru;
  - (2) obsahuje od 35 do 99,5 molárního procenta polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku;
  - (3) má distribuci molekulových hmotností vyjádřenou poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti ku číselně střední molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) v rozmezí od 1,5 do 20; a
- (B) od 0,5 do 50 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jedné nebo více vodivých přísad a/nebo jedné nebo více přísad s vysokou magnetickou permeabilitou; a
- (C) od 10 do 90 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jednoho nebo více

polymerů lišících se od polymeru popsaného v bodu A;  
a

(D) nadouvadlo.

31. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že zahrnuje
- a) od 1 do 40 hmotnostních procent složky B, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B, vybrané ze skupiny zahrnující vodivé saze, alkylaminy, kvartérní amoniové sloučeniny, hexafluorofosforečnan lithný ( $\text{LiPF}_6$ ), hexafluorofosforečnan draselný ( $\text{KPF}_6$ ), laurylpyridiniumchlorid, sodnou sůl cetylsulfátu, glycerolové estery, sorbitanové estery a ethoxylované aminy; a
  - b) složku C vybranou ze skupiny zahrnující jeden nebo více homopolymerů nebo kopolymerů vyrobených z monomerních složek vybraných ze skupiny zahrnující alifatické  $\alpha$ -olefiny obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku.
32. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že zahrnuje od 0,5 do 2 hmotnostních procent složky B, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, přičemž složka B je vybrána ze skupiny zahrnující antistatické přísady, a která dále zahrnuje složku C vybranou ze skupiny zahrnující nízkohustotní polyethylen (LDPE), homogenní ethylen- $\alpha$ -olefinový interpolymér nebo ethylvinylacetát.
33. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že zahrnuje od 10 do 30 hmotnostních procent složky B, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, přičemž složka B je

vybrána ze skupiny zahrnující vodivé přísady, a která dále zahrnuje složku C vybranou ze skupiny zahrnující nízkohustotní polyethylen (LDPE), homogenní ethylen- $\alpha$ -olefinový interpolymery nebo ethylvinylacetát.

34. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že podle standardního stanovení ASTM D2856-A obsahuje alespoň 80 procent uzavřených buněk.
35. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že její hustota je menší než 250 kilogramů na metr krychlový.
36. Pěna podle nároku 35 **vyznačující se tím**, že její hustota je menší než 100 kilogramů na metr krychlový.
37. Pěna podle nároku 36 **vyznačující se tím**, že její hustota je v rozmezí od 10 do 70 kilogramů na metr krychlový.
38. Pěna podle nároku 30 **vyznačující se tím**, že průměrná velikost jejích buněk je od 0,05 do 5,0 milimetrů.
39. Pěna podle nároku 38 **vyznačující se tím**, že průměrná velikost jejích buněk je od 0,2 do 2,0 milimetrů.
40. Pěna podle nároku 39 **vyznačující se tím**, že průměrná velikost jejích buněk je od 0,3 do 1,8 milimetru.
41. Směs polymerních materiálů **vyznačující se tím**, že zahrnuje

- (A) od 1 do 99,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, alespoň dvou v podstatě statistických interpolymérů; a
- (1) ve které více než 50 hmotnostních procent uvedených interpolymérů
- (a) obsahuje od 0,5 do 65 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
- (i) alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, nebo
- (ii) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru, nebo
- (iii) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru;
- (b) obsahuje od 35 do 99,5 molárního procenta polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku; a
- (2) ve které méně než 50 hmotnostních procent uvedených interpolymérů
- (a) obsahuje od 0,5 do 45 molárních procent polymerních jednotek odvozených od:
- (i) alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru, nebo
- (ii) alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru, nebo

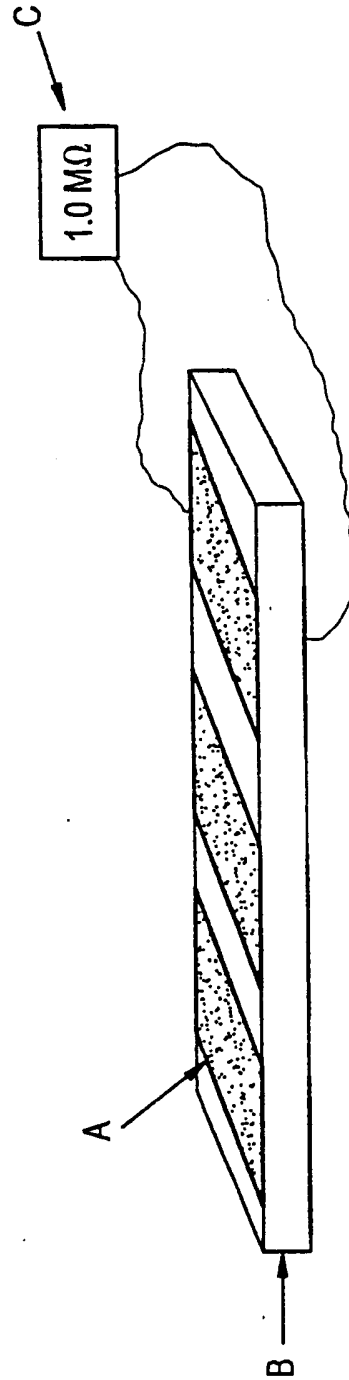
- (iii) kombinace alespoň jednoho vinylového nebo vinylidenového aromatického monomeru a alespoň jednoho stericky bráněného alifatického nebo cykloalifatického vinylového nebo vinylidenového monomeru;
  - (b) obsahuje od 35 do 99,5 molárního procenta polymerních jednotek odvozených od alespoň jednoho alifatického  $\alpha$ -olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku; a
  - (B) od 99 do 0,01 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jedné nebo více vodivých přísad a/nebo jedné nebo více přísad s vysokou magnetickou permeabilitou; a
  - (C) od 0 do 98,99 hmotnostního procenta, vztaženo na celkovou hmotnost složek A, B a C, jednoho nebo více polymerů lišících se od polymeru popsaného v bodu A.
42. Směs podle nároku 41 **vyznačující se tím**, že
- i) uvedeným vinylidenovým aromatickým monomerem, složkou A1(a), je styren;
  - ii) uvedeným alifatickým  $\alpha$ -olefinem, složkou A2, je ethylen nebo směs ethylenu s jedním nebo více  $\alpha$ -olefiny obsahujícími 3 až 8 atomů uhlíku;
  - iii) uvedená vodivá přísada, složka B, je vybrána ze skupiny zahrnující vodivé saze, polyanilin, oxid cínu obohacený indiem, oxid cínu obohacený antimonem, oxid titaničitý potažený oxidem cínu obohaceným antimonem.
43. Směs podle nároku 41 **vyznačující se tím**, že složkou C je polypropylen modifikovaný kaučukem.

44. Latex vyznačující se tím, že zahrnuje směs podle nároku 1.
45. Latex vyznačující se tím, že zahrnuje směs podle nároku 41.

17.08.00

1 / 2

FIG. 1

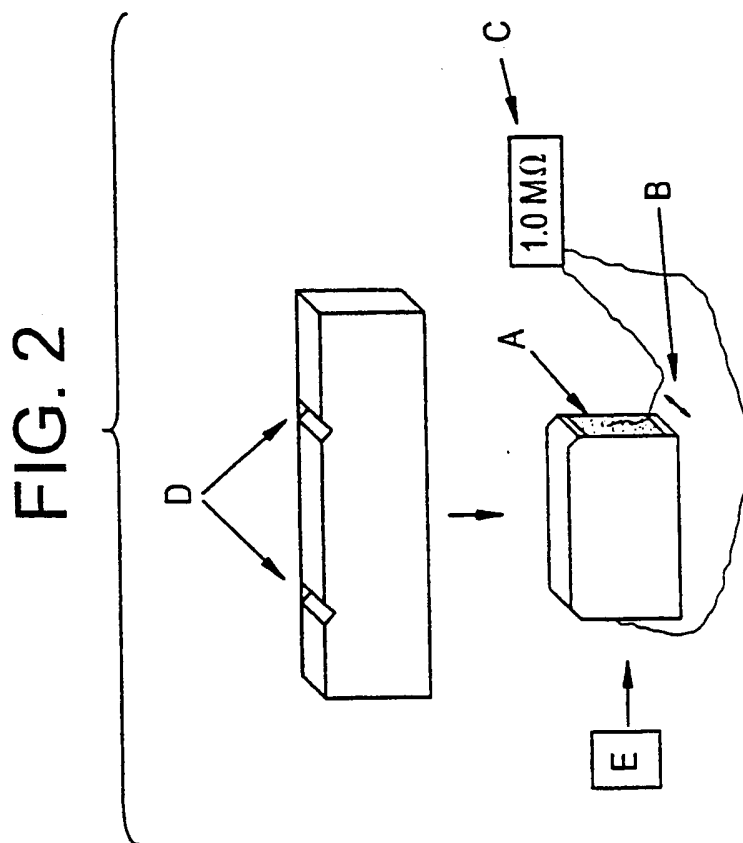
A - Vodivý nátěr o obsahu „A“ cm<sup>2</sup>

B - Tloušťka vzorku (centimetr)

C - DC odpor (Ω)

17.08.00

2 / 2



D - Vruba

E - Kus přeražený při teplotě 77 kelvinů