



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 196 152** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 L 23/04, C 08 F 10/02, C 09 J 123/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

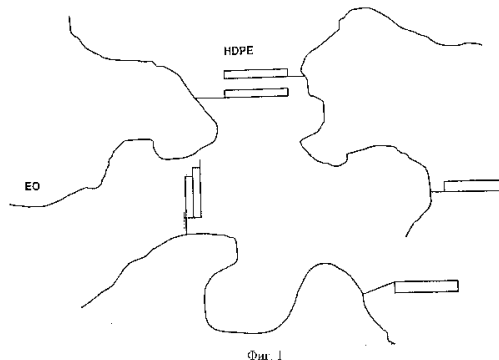
(21), (22) Заявка: 99118879/04, 06.01.1998
(24) Дата начала действия патента: 06.01.1998
(30) Приоритет: 29.01.1997 US 60/036,560
(43) Дата публикации заявки: 20.07.2001
(46) Дата публикации: 10.01.2003
(56) Ссылки: WO 9417112 A, 04.08.1994. WO 9308221 A, 29.04.1993. US 5272236 A, 21.12.1993. SU 404266 A, 26.10.1973.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 30.08.1999
(86) Заявка РСТ: US 98/00110 (06.01.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 98/32784 (30.07.1998)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой, рег. № 0112

(71) Заявитель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: ДЖОНСТОН Роберт Т. (US), МОРРИСОН Эвелин Дж. (US), МЭНГОЛД Дебра Дж. (US), ХО Той Х. (US)
(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) ГЕТЕРОМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

(57) Изобретение относится к гетероморфным полимерным композициям и способу их получения, содержащим (а) основную цепь гомогенного линейного или по существу линейного этилена/ α -олефинового сополимера и б) боковую цепь, прикрепленную к основной цепи, причем боковая цепь содержит этиленовый гомополимер или этилен/ α -олефиновый сополимер, имеющий плотность, которая по меньшей мере на 0,004 г/см³ превышает плотность полимера основной цепи, и имеющий более высокую степень кристалличности по сравнению со степенью кристалличности полимера основной цепи. По меньшей мере один из полимера основной цепи или полимера боковой цепи возможно может быть функционализирован для

содействия адгезии к полярным поверхностям. Гетероморфные полимерные композиции изобретения обнаруживают улучшенный верхний предел температуры использования. 5 с. и 11 з.п.ф-лы, 7 табл., 8 ил.



RU 2 196 152 C2

RU 2 196 152 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 196 152** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 08 L 23/04, C 08 F 10/02, C 09 J 123/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

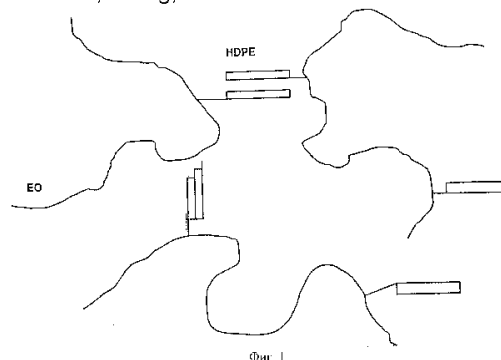
(21), (22) Application: 99118879/04, 06.01.1998
 (24) Effective date for property rights: 06.01.1998
 (30) Priority: 29.01.1997 US 60/036,560
 (43) Application published: 20.07.2001
 (46) Date of publication: 10.01.2003
 (85) Commencement of national phase: 30.08.1999
 (86) PCT application:
US 98/00110 (06.01.1998)
 (87) PCT publication:
WO 98/32784 (30.07.1998)
 (98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoy, reg. № 0112

(71) Applicant:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
 (72) Inventor: DZHONSTON Robert T. (US),
MORRISON Ehvelin Dzh. (US), MEHNGOLD
Debra Dzh. (US), KhO Toj Kh. (US)
 (73) Proprietor:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
 (74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) HETEROMORPHOUS POLYMER COMPOSITIONS

(57) Abstract:
 FIELD: polymer materials. SUBSTANCE:
 composition contains (i) main chain of
 homogenous linear or essentially linear
 ethylene/alpha-olefin copolymer and (ii)
 side chain attached to main chain, side
 chain containing ethylene homopolymer or
 ethylene/alpha-olefin copolymer, which is
 characterized by density by at least 0.004
 g/cu.cm superior to mainchain polymer
 density and has degree of crystallinity
 higher than that of mainchain polymer. At
 least one of main-chain polymers and
 side-chain polymers can be functionalized to
 enhance adhesion to polar surfaces. EFFECT:

improved higher utilization temperature
limit. 6 cl, 8 dwg, 7 tbl



RU 2 196 152 C2

RU 2 196 152 C2

Изобретение касается гетероморфных олефиновых полимеров. В частности, описываемое ниже изобретение касается олефиновых полимеров, содержащих в качестве основной цепи гомогенно разветвленной линейной или по существу линейной этилен / α -олефиновой сополимер и боковую длинную цепь в виде этиленового гомополимера высокой плотности или этиленового / α -олефинового сополимера, которая ответвляется от сополимерной основной цепи.

Гомогенные этиленовые / α -олефиновые сополимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением и узким распределением боковых коротких цепей. Кроме этого, однородные этиленовые сополимеры, содержащие длинные боковые цепи, известные под названием "по существу линейных" этиленовых полимеров, описываются и заявляются в U.S. 5,272,236 и в U.S. 5,278,272.

Отсутствие воскообразных компонентов с низким молекулярным весом и возможность равномерно распределять сомономер позволили получить высококачественные эластомеры, такие, как этилен/пропиленовые, этилен/бутеновые и этилен/октеновые эластомеры и тому подобное. Однако вследствие того, что линейные и по существу линейные этиленовые полимеры не имеют высоколинейной фракции, характеристичной для неоднородно разветвленного полиэтилена (и таким образом высокого пика плавления кристаллической фазы), имеет место тенденция к существованию у однородных линейных и по существу линейных этиленовых полимеров худшей стойкости к действию высоких температур, в особенности, если плотность полимера меньше, чем $0,920 \text{ г/см}^3$, по сравнению с неоднородно разветвленными полимерами с той же плотностью. Например, однородные линейные и по существу линейные эластомеры могут терять свою прочность при 60°C или при меньшей температуре. Это было приписано тому факту, что такие полимеры низкой плотности обладают молекулярной структурой, которая характеризуется наличием бахромчатых мицелл, и обычно в ней отсутствуют ламеллярные структуры с более высокой температурой плавления. Несмотря на то, что разница выражена будет в меньшей степени, однородные линейные и по существу линейные этиленовые полимеры даже с более высокой плотностью, которые имеют ламеллярные структуры, в общем случае плавятся при меньших температурах, чем их неоднородно разветвленные партнеры. Вне зависимости от катализатора полимеризации перед полиэтиленами стоит ограничение в практическом использовании выше температуры плавления их кристаллической фазы, которая не превышает приблизительно 140°C .

При посредстве смешивания марок полиэтилена с высокой степенью кристалличности с эластомерными марками с низкой степенью кристалличности можно увеличить температуру использования эластомерных марок. Однако желательны более значимые улучшения стойкости к действию высоких температур. Однако, кроме этого, вообще говоря по мере того, как

увеличивается содержание фракции с более высокой плотностью, увеличивается и стойкость к действию высоких температур, несмотря на то, что увеличивается и модуль (и таким образом эластомерные свойства в случае смесей с однородными линейными или по существу линейными этиленовыми полимерами, имеющими плотность меньшую, чем $0,900 \text{ г/см}^3$, нежелательным образом уменьшаются). В случае смесей с однородными линейными и по существу линейными этиленовыми полимерами, имеющими плотность, превышающую $0,900 \text{ г/см}^3$, вследствие того, что содержание фракции с более высокой плотностью увеличивается, увеличивается и стойкость к действию высоких температур, тогда как сопротивление разрыву и ударная вязкость нежелательным образом уменьшаются.

В U. S. Patent No. 5,530,072 описываются полимеры, характеризующиеся длинными боковыми цепями (длинноцепными ответвлениями), образованными в результате прививки на себя линейного полиэтилена при использовании свободно-радикального инициатора. Несмотря на то, что такая прививка на себя способствует увеличению молекулярной массы полиэтилена и улучшению прочности расплава, она не влияет на степень кристалличности полиэтилена и таким образом она не влияет на стойкость полиэтилена к действию высоких температур.

В U. S. Patent No. 5,346,963 описываются модифицированные прививкой по существу линейные этиленовые полимеры, которые возможно смешиваются с термопластичными полимерами, такими как полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности и полиэтилен низкой плотности.

В промышленности обнаружили бы преимущества эластомера, который обладал бы улучшенными эксплуатационными характеристиками при высоких температурах не в ущерб модулю и/или сопротивлению разрыву и ударной вязкости. Такие улучшенные эксплуатационные характеристики при высоких температурах могут обеспечить преимущество, например, для подошв у обуви, которые лучше будут выдерживать нагревание в сушилке для одежды. В другом варианте реализации такие улучшенные эксплуатационные характеристики при высоких температурах могут обеспечить преимущество, например, для клеевых составов, чувствительных к давлению, которые обнаруживают пониженное сопротивление ползучести.

Как это используется в настоящем документе, термин "полимер" обозначает соединение, получаемое в результате полимеризации мономеров, либо одного и того же, либо различного типа. Родовой термин "полимер" таким образом охватывает термин "гомополимер", обычно используемый для обозначения полимеров, получаемых только из одного типа мономера, и термин "сополимер", который определяется ниже. Термин "сополимер" обозначает полимеры, получаемые в результате полимеризации по меньшей мере двух различных типов мономеров. Родовой термин "сополимер" таким образом включает термин "сополимер", который обычно используется для обозначения полимеров, получаемых из двух

различающихся мономеров, а также полимеров, получаемых из более чем двух различных типов мономеров.

Описываемое ниже изобретение касается уникальной полимерной композиции, содержащей: (А) в качестве основной цепи однородный линейный или по существу линейный этилен/ α -олефиновый сополимер; и (В) этиленовый гомополимер или этилен/ α -олефиновый сополимер, который прикрепляется к сополимерной основной цепи и который имеет плотность, которая по меньшей мере на $0,004 \text{ г/см}^3$ превышает плотность основной цепи первого сополимера. Такие полимерные композиции будут сопротивляться деформации при высоких температурах лучше, чем сопоставимая физическая смесь или смесь первого и второго сополимеров, получаемая в реакторе. Такие улучшенные эксплуатационные характеристики при высоких температурах проявляются в повышенных значениях температуры работы под нагрузкой (ULST), то есть тенденции гетероморфных полимерных композиций терять свои свойства вследствие размягчения/плавления, измеряемой при помощи реометрического анализатора твердого тела с использованием процедуры, предложенной ниже.

Не желая связывать себя какой-либо теорией, заявитель полагает, что принцип материаловедения, использованный для улучшения эксплуатационных характеристик при высоких температурах однородных линейных или по существу линейных эластомеров, проиллюстрирован на фиг. 1. Как показано на фиг.1, эластомер действует как мягкий сегмент для обеспечения наличия гибкости при комнатной температуре у гетероморфной полимерной композиции. Прививка жесткого сегмента, такого как полиэтилен высокой плотности, который имеет более высокую температуру плавления кристаллической фазы, улучшает ULST в силу того, что жесткие сегменты сокристаллизуются в своих собственных небольших разбросанных по материалу доменах и служат для связывания эластомерных цепей в трехмерную сетку.

В зависимости от композиции полимера ответвления и способа введения ответвления ответвление может иметь много типов, из которых некоторые примерные типы иллюстрируются на фиг.2. Фиг.2-1 демонстрирует основную цепь по существу линейного сополимера с тремя различными типами соединения полимерного ответвления. Фиг.2-1 (а) иллюстрирует ответвление, получаемое в результате наличия "Н-образного соединения" с полимером основной цепи. Оно, например, может быть введено в результате случайного сшивания полимера основной цепи и полимера - предшественника гетероморфного длинноцепного ответвления. Фиг. 2-1(В) иллюстрирует длинноцепное ответвление, присоединяющееся к полимеру основной цепи в двух (или более) положениях. При том условии, что длинноцепное ответвление может все еще сокристаллизовываться или образовывать "жесткую" фазу таким образом, что стойкость к действию температуры и/или физические свойства полимера будут улучшены, данный способ введения

длинноцепного ответвления приемлем и находится в рамках нашего определения длинноцепного ответвления. Фиг.2-1(С) иллюстрирует образование "Т - образного соединения" с полимером основной цепи. Оно, например, может быть образовано в результате прививки реакционноспособной концевой группы полимера - предшественника гетероморфного длинноцепного ответвления к полимеру основной цепи или может быть получено в результате сополимеризации реакционноспособной концевой группы, такой как винильная, с мономерами в ходе полимеризации полимера основной цепи (в данном случае, разумеется, "полимер основной цепи" представляет собой просто концепцию и он по существу не имеется в чистом виде).

Фиг. 2-2 иллюстрируют пример варианта, при котором полимер основной цепи линейного сополимера (2-2) имеет гетероморфные длинноцепные ответвления "Т" - типа, такие, как получающиеся в результате сополимеризации или прививки концевых групп.

Этилен/ α -олефиновый сополимер (А), который составляет основную цепь гетероморфного олефинового полимера настоящего изобретения, будет либо однородным линейным, либо по существу линейным этилен / α -олефиновым сополимером, каждый из которых описывается более подробно далее.

Плотность полимера основной цепи зависит от типа и количества использованного сомономера. Плотность можно регулировать в соответствии со способами, известными специалистам в соответствующей области, для того, чтобы регулировать мягкость полимера в диапазоне от высоко аморфных эластомерных марок до высококристаллических неэластомерных марок. Выбор плотности полимера основной цепи будет зависеть от требований каждого приложения в соответствии с требованиями к эксплуатационным характеристикам, известным специалистам в соответствующей области. Однако обычно плотность полимера основной цепи будет меньше, чем $0,920 \text{ г/см}^3$, предпочтительно меньше, чем $0,900 \text{ г/см}^3$, более предпочтительно меньше, чем $0,880 \text{ г/см}^3$. В приложениях, в которых требуются наилучшие эластомерные свойства, плотность полимера основной цепи будет меньше, чем $0,870 \text{ г/см}^3$, предпочтительно меньше, чем $0,865 \text{ г/см}^3$, с возможностью достижения плотностей вплоть до $0,850 \text{ г/см}^3$.

Молекулярные массы полимера основной цепи подобным же образом могут варьироваться соответственно каждой системе. Если полимер ответвления будет прикреплен к полимеру основной цепи в результате сшивания или прививки, то может оказаться предпочтительным уменьшение молекулярной массы сополимера основной цепи для уменьшения гелеобразования, в особенности, если полимер ответвления характеризуется высокой молекулярной массой или многофункциональностью в реакционноспособных участках. Аспектом настоящего изобретения является то, что превосходные физические свойства могут

быть получены даже для полимеров основной цепи с относительно низкими молекулярными массами благодаря оптимизированной связности, которую обеспечивает гетероморфный характер композиций настоящего изобретения. Таким образом, можно получить хорошие физические свойства и хорошую перерабатываемость одновременно.

Однако обычно полимер основной цепи будет иметь индекс расплава (I_2) в диапазоне от 0,01 до 10000 г/10 мин, и предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 1000 г/10 мин. В особенности предпочтительные индексы расплава превышают 10 г/10 мин, более предпочтительно превышают 20 г/10 мин. Обратите внимание на то, что для полимеров с низкой молекулярной массой, то есть полимеров, имеющих индекс расплава, превышающий 1000 г/10 мин, молекулярная масса может быть установлена скорее в результате измерения вязкости расплава полимера при 350°F (177°C). Вязкости расплава при 350°F (177°C) у полимеров, имеющих индексы расплава, равные 1000 г/10 мин и 10000 г/10 мин при измерении при посредстве методики, предложенной ниже в разделе "Процедуры тестирования", приблизительно равны 8200 и 600 сП (8200 и 600 мПа •с соответственно).

Полимер ответвления (В), который прикрепляется к основной цепи полимера (А), может быть любым полимером, который может быть сополимеризован с мономерами в ходе получения полимера основной цепи или который может быть привит к полимеру основной цепи или сшит с ним, и который имеет плотность, которая по меньшей мере на 0,004 г/см³, предпочтительно по меньшей мере на 0,006 г/см³, более предпочтительно по меньшей мере на 0,01 г/см³ превышает плотность полимера основной цепи. Предпочтительно, чтобы полимер ответвления (В) в своем чистом состоянии имел бы температуру стеклования (T_g) или температуру плавления кристаллической фазы (T_m), которая по меньшей мере на 10 °С, предпочтительно на 20°C, а наиболее предпочтительно по меньшей мере на 50°C превышала бы T_g или T_m (в зависимости от того, которая из них выше) полимера основной цепи в его чистом состоянии. Обратите внимание на то, что для целей настоящего изобретения термин "прививка" обозначает связывание одной концевой группы полимера ответвления с полимером основной цепи, в то время как термин "сшивание" обозначает в ограниченном толковании связывание при посредстве одной или более связей где-либо в другом месте вдоль предшественника длинноцепного ответвления (то есть не на концевой группе) с образованием композиции с гетероморфным длинноцепным ответвлением, а не сшитой сетки.

Не ограничивающие объем притязаний настоящего изобретения примеры материалов гетероморфных длинноцепных ответвлений включают неоднородно и однородно разветвленные линейные этиленовые гомополимеры и этилен/ α -олефиновые сополимеры, а также по существу линейные этиленовые

гомополимеры и этилен/ α -олефиновые сополимеры, каждый из которых описывается более подробно далее. Такие полимеры ответвления кроме того могут быть дополнительно функционализированы.

Подходящий полимер ответвления для одного полимера основной цепи может не оказаться подходящим для другого полимера основной цепи. Например, подходящий полимер ответвления для однородного линейного или по существу линейного этилен/октенового сополимера, имеющего плотность, равную 0,865 г/см³, представляет собой этилен/октеновый сополимер, имеющий плотность, равную 0,900 г/см³. Однако тот же самый полимер ответвления не будет подходящим для использования в сочетании с основной цепью полимера, который представляет собой однородный линейный или по существу линейный этилен/октеновый сополимер, имеющий плотность, равную 0,920 г/см³, вследствие того, что T_m для первого не превышает по меньшей мере на 10°C T_m для последнего (а собственно говоря она значительно ниже).

Гетероморфное длинноцепное ответвление кроме этого будет иметь достаточную молекулярную массу для того, чтобы иметь возможность сокристаллизоваться или образовывать фазу с другими молекулами полимера ответвления или с дополнительно добавленным полимером. Предпочтительно, чтобы гетероморфное длинноцепное ответвление имело бы средневесовую молекулярную массу (M_w), по меньшей мере равную 1000, предпочтительно по меньшей мере равную 3000 при измерении в соответствии с процедурой, предложенной ниже в разделе "Способы тестирования".

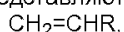
Количество полимера основной цепи должно быть достаточным для создания из него непрерывной фазы или непрерывной фазы совместно с другой непрерывной фазой в смеси полимера основной цепи и полимера гетероморфного длинноцепного ответвления. В частности, весовое отношение полимера основной цепи к полимеру ответвления в общем случае будет превышать 1:3, предпочтительно будет превышать по меньшей мере 1:2, а наиболее предпочтительно будет превышать 1:1. Специалисты в соответствующей области должны признать, что оптимальное соотношение будет варьироваться в зависимости от приложения и выдвигаемых в результате предпочтений в отношении эластомерных свойств, высокотемпературных свойств, модуля/жесткости и тому подобного.

Среднее количество гетероморфных длинноцепных ответвлений на одну молекулу полимерной основной цепи должно быть достаточным для создания конечной полимерной композиции с улучшенной стойкостью к действию высокой температуры при измерении при посредстве RSA и/или улучшенным пределом прочности при растяжении, который бы превышал предел прочности при растяжении, который бы получался в результате простого физического смешивания сопоставимых полимеров без сополимеризации, прививки или сшивания. Предпочтительно, чтобы композиции настоящего изобретения обнаруживали бы

стойкость к действию температуры при измерении при посредстве RSA, по меньшей мере на 10°C, предпочтительно по меньшей мере на 15°C превышающую соответствующую характеристику для физической смеси сопоставимых полимеров. Предпочтительно, чтобы композиции настоящего изобретения обнаруживали бы предел прочности при растяжении, который бы составлял по меньшей мере 70 % от соответствующей характеристики для физической смеси сопоставимых полимеров, более предпочтительно по меньшей мере 85 %, наиболее предпочтительной, что уравновешивало бы соответствующую характеристику физической смеси сопоставимых полимеров или превышало бы ее, была бы легкость получения предела прочности при растяжении, который был бы равен 120 % от соответствующей характеристики для физической смеси сопоставимых полимеров.

Среднее количество гетероморфных длинноцепных ответвлений на одну молекулу полимерной основной цепи, однако, не должно быть настолько большим, чтобы уменьшить эластомерные свойства полимерной основной цепи до неприемлемого уровня. Например, если полимер основной цепи имеет плотность меньшую, чем 0,900 г/см³, композиция настоящего изобретения будет предпочтительно обнаруживать относительное удлинение, выраженное в процентах, которое будет равно по меньшей мере 40 %, более предпочтительно, которое будет равно по меньшей мере 50 %, еще более предпочтительно, которое будет равно по меньшей мере 60 % от соответствующей характеристики для смеси сопоставимых полимеров при том, чтобы легко можно было бы получить композиции, обнаруживающие относительные удлинения, выраженные в процентах, которые были бы равны или превышали соответствующую характеристику для сопоставимой смеси.

Этиленовые полимеры, полезные в качестве основной цепи полимера (А) и гетероморфного длинноцепного ответвления (В), могут быть независимо друг от друга сополимерами этилена и по меньшей мере одного α-олефина. Подходящие α-олефины представляются следующей формулой:



где R представляет собой углеводородный радикал. Сомономеры, которые образуют часть полимера основной цепи (А), могут быть теми же самыми или другими, что и сомономеры, которые образуют гетероморфное длинноцепное ответвление (В).

R в общем случае имеет от одного до двадцати углеродных атомов. Подходящие α-олефины для использования в качестве сомономеров в растворном, газофазном или суспензионном полимеризационном процессе или в их комбинации включают C₃-C₂₀ α-олефины, стирол, тетрафторэтилен, винилбензоциклобутан, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен и циклоалкены, например, циклопентен, циклогексен, циклооктен, норборнен (NB) и этилиденнорборнен (ENB). Предпочтительные C₃-C₂₀ α-олефины включают 1-пропилен, 1-бутен, 1-изобутилен,

1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен и 1-октен, а также другие такие типы мономеров. Предпочтительно, чтобы α-олефин являлся бы 1-бутеном, 1-пентеном, 4-метил-1-пентеном, 1-гексеном, 1-гептеном, 1-октеном, NB или ENB, или их смесями. Более предпочтительно, чтобы α-олефин являлся бы 1-гексеном, 1-гептеном, 1-октеном или их смесями. Наиболее предпочтительно, чтобы α-олефин был бы 1-октеном.

Этилен /α-олефин/ диеновые терполимеры также могут быть использованы в качестве эластомерных полимеров в настоящем изобретении.

Подходящие α-олефины включают α-олефины, описанные выше в качестве подходящих для получения этилен /α-олефиновых сополимеров. Диены, подходящие в качестве мономеров для получения таких терполимеров, обычно являются несопряженными диенами, имеющими от 6 до 15 углеродных атомов. Представительные примеры подходящих несопряженных диенов, которые могут быть использованы для получения терполимера, включают:

а) ациклические диены с прямой цепью, такие как 1,4-гексадиен, 1,5-гептадиен и 1,6-октадиен;

б) ациклические диены с разветвленной цепью, такие как 5-метил-1,4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен и 3,7-диметил-1,7-октадиен и 1,9-декадиен;

в) алициклические диены с одним циклом, такие как 4-винилциклогексен, 1-аллил-4-изопропилиденциклогексан, 3-аллилциклопентен, 4-аллилциклогексен и 1-изопропенил-4-бутенилциклогексан;

г) алициклические диены с несколькими конденсированными или соединенными мостиками циклами, такие как дициклопентадиен; алкенил-, алкилиден-, циклоалкенил- и циклоалкилиденнорборнены, такие как 5-метилен-2-норборнен, 5-метилен-6-метил-2-норборнен, 5-метилен-6,6-диметил-2-норборнен, 5-пропенил-2-норборнен, 5-(3-циклопентенил)-2-норборнен, 5-этилиден-2-норборнен, 5-циклогексилиден-2-норборнен и тому подобное.

Предпочтительные диены выбираются из группы, состоящей из 1,4-гексадиена, дициклопентадиена, 5-этилиден-2-норборнена, 5-метилен-2-норборнена, 7-метил-1,6-октадиена, 4-винилциклогексена и тому подобного. Подходящим сопряженным диеном является пиперилен.

Предпочтительные терполимеры для практики настоящего изобретения представляют собой терполимеры этилена, пропилена и несопряженного диена (EPDM). Такие терполимеры коммерчески доступны.

Однородные (гомогенные) полиэтилены, которые могут быть использованы в качестве компонентов (А) и (В) настоящего изобретения, распределяются между двумя широкими категориальными группами, линейные однородные полиэтилены и по существу линейные однородные полиэтилены. Обе из них известны.

"Однородные" полимеры представляют

собой этиленовые сополимеры, в которых любой сомономер распределен случайным образом в пределах молекулы данного сополимера, и по существу все молекулы сополимера имеют то же самое соотношение этилен/сомономер в пределах данного сополимера. Однородные полимеры в общем случае характеризуются тем, что они имеют одиночный пик плавления в промежутке между - 30 и 150°C при определении при посредстве дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одиночный пик плавления определяется с использованием дифференциального сканирующего калориметра, стандартизованного при помощи индия и деионизованной воды. Способ использует количества образца в 3-7 мг, "первый прогрев" до приблизительно 180 °С, выдерживание этой температуры в течение 4 мин, охлаждение при 10°C/мин до - 30°C, выдерживание этой температуры в течение 3 мин и нагревание при 10°C/мин до 140°C во "втором прогреве". Одиночный пик плавления получается из зависимости теплового потока от температуры для "второго прогрева". Полная теплота плавления полимера вычисляется из площади под кривой.

Для полимеров, имеющих плотность в диапазоне от 0,875 до 0,910 г/см³, одиночный пик плавления может обнаруживать в зависимости от чувствительности оборудования "плечо" или "горб" на стороне пика, отвечающей плавлению при меньших температурах, что составляет менее чем 12 %, обычно менее чем 9 %, и еще более часто менее чем 6 % от полной теплоты плавления полимера. Такой артефакт также может наблюдаться для однородных линейных полимеров, таких как полимеры "ЕхасTM" (которые могут быть приобретены у компании "Еххон Chemical Company"), и его можно обнаружить, исходя из монотонного изменения угла наклона одиночного пика плавления в области плавления артефакта. Такой артефакт имеет место в диапазоне 34 °С, обычно в диапазоне 27°C, а еще более часто в диапазоне 20°C температуры плавления одиночного пика плавления. Теплота плавления, относимая к артефакту, может быть отдельно определена путем интегрирования относящейся только к нему площади под кривой на зависимости теплового потока от температуры.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы этому однородность полимеров обычно описывается при посредстве CDBI (индекс распределения разветвлений в композиции), и он определяется в качестве весового процента полимерных молекул, имеющих содержание сомономера в пределах 50 % от среднего совокупного молярного содержания сомономера. CDBI полимера легко вычисляется из данных, полученных при помощи методик, известных в соответствующей области, таких как, например, фракционирование при элюировании при повышении температуры (в данном документе сокращенно "TREF"), описываемое, например, в работах Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441 (1982), U. S. Patent 4,798,081 (Hazlitt et al.) или U.S. Patent 5,089,321 (Chum et al.). CDBI для

однородных линейных и для по существу линейных этилен / α -олефиновых полимеров, используемых в настоящем изобретении, предпочтительно превышает 50 %, более предпочтительно превышает 70 %.

Однородные полимеры обычно также имеют молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , меньшее или равное 3 (если плотность сополимера будет меньше приблизительно 0,960 г/см³), предпочтительно меньшее или равное 2,5. Определение молекулярной массы производится при использовании полистирольных стандартов с узким молекулярно-массовым распределением (от компании "Polymer Laboratories") в сочетании с их объемами элюирования. По существу линейные этиленовые полимеры анализируются при помощи гелепроникающей хроматографии (ГПХ) при использовании высокотемпературной хроматографической системы "Waters 150 C", оборудованной дифференциальным рефрактометром и тремя колонками со смешанной пористостью. Колонки поставляются от компании "Polymer Laboratories" и они обычно набираются материалом с размерами пор, равными 10³, 10⁴, 10⁵ и 10⁶. Растворителем является 1, 2, 4-трихлорбензол, из которого для введения в колонку готовятся растворы образцов с концентрацией 0,3 вес. %. Скорость течения равна 1,0 мл/мин, рабочая температура системы равна 140°C, и размер вводимого образца равен 100 мкл.

Эквивалентные молекулярные массы полиэтилена определяются с использованием подходящих коэффициентов Mark Houwink для полиэтилена и полистирола (как это описывается у Williams и Ward в работе Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 6, p. 621, 1968) для получения уравнения $M_{polyethylene} = a \cdot (M_{polystyrene})^b$. В данном уравнении $a = 0,4316$, а $b = 1,0$. Средневесовая молекулярная масса M_w вычисляется обычным способом в соответствии с формулой

$$M_w = \sum(w_i \cdot M_i),$$

где w_i и M_i представляют собой весовые фракции и молекулярную массу соответственно для i - й фракции, элюируемой из колонки ГПХ.

Однородные линейные этиленовые полимеры уже давно коммерчески доступны. Как указывается в качестве примера в U.S. Patent No. 3,645,992 автора Elston, однородные линейные этиленовые полимеры могут быть получены в обычно используемых полимеризационных процессах с использованием катализаторов циглеровского типа, таких как, например, системы циркониевых и ванадиевых катализаторов. U.S. Patent No. 4,937,299 авторов Ewen et al. и U.S. Patent No. 5,218,071 авторов Tsutsui et al. описывают использование металлоценовых катализаторов, таких как системы катализаторов, основанные на цирконии и гафнии, для получения однородных линейных этиленовых полимеров. Однородные линейные этиленовые полимеры обычно характеризуются тем, что они имеют молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , приблизительно равное 2. Коммерчески доступные примеры

однородных линейных этиленовых полимеров включают такие полимеры, которые продаются компанией "Mitsui Petrochemical Industries" в качестве полимеров марки "Tafmer™" и компанией "Exxon Chemical Company" в качестве полимеров марки "Exact™".

По существу линейные этиленовые полимеры (SLEP) представляют собой однородные полимеры, имеющие длинноцепные ответвления. Они описываются в U.S. Patent Nos. 5,272,236 и 5,278,272. SLEP получают в результате процесса и технологии катализатора "Insite™", и они могут быть приобретены у компании "The Dow Chemical Company" в качестве полиолефиновых пластомеров (POP) марки "Affinity™" и у компании "DuPont Dow Elastomers, LLC" в качестве полиолефиновых эластомеров (ПОЭ) марки "Engage™". SLEP могут быть получены при посредстве растворной, суспензионной или газофазной, предпочтительно в фазе раствора, полимеризации этилена и одного или более возможных α -олефиновых сомономеров в присутствии катализатора с ограничением по геометрии, такого как описанного в European Patent Application 416,815-A.

Термин "по существу линейный" обозначает то, что в дополнение к короткоцепным ответвлениям, приписываемым однородному введению сомономера, этиленовый полимер кроме этого характеризуется наличием длинноцепных ответвлений, таких, что полимерная основная цепь имеет в качестве заместителей в среднем от 0,01 до 3 длинноцепных ответвлений/1000 углеродных атомов. Предпочтительные по существу линейные полимеры для использования в настоящем изобретении имеют в качестве заместителей от 0,01 длинноцепных ответвлений/1000 углеродных атомов до 1 длинноцепного ответвления/1000 углеродных атомов, а более предпочтительно от 0,05 длинноцепных ответвлений/1000 углеродных атомов до 1 длинноцепного ответвления/1000 углеродных атомов.

"Длинноцепное ответвление" (LCB) обозначает длину цепи, по меньшей мере соответствующую 6 атомам углерода, длина, превышающая данное количество атомов, не может быть определена при посредстве спектроскопии ^{13}C ядерного магнитного резонанса. Каждое длинноцепное ответвление имеет то же самое распределение сомономера, что и полимерная основная цепь, и оно может иметь длину такую же, что и полимерная основная цепь, к которой оно присоединено.

Наличие длинноцепного ответвления может быть определено для этиленовых полимеров при посредстве спектроскопии ^{13}C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и его можно выразить в количественных характеристиках при использовании способа, описанного у Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., с. 29, v. 2 & 3, p. 285 - 297).

Практически имеющаяся в настоящее время спектроскопия ^{13}C ядерного магнитного резонанса не может определять длину длинноцепного ответвления, превышающую

шесть углеродных атомов. Однако существуют другие известные методики, пригодные для определения наличия длинноцепных ответвлений в этиленовых полимерах, в том числе в этилен/1-октеновых сополимерах. Двумя такими способами являются гельпроникающая хроматография в комбинации с детектором малоуглового рассеяния света лазера (GPC - LALLS) и гельпроникающая хроматография в комбинации с дифференциальным вискозиметрическим детектором (GPC - DV). Использование данных методик для детектирования длинноцепных ответвлений и обосновывающие данные методики теории были хорошо задокументированы в литературе. Смотрите, например, Zimm, G. H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) и Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991), pp. 103 - 112, обе данные работы приводятся в качестве ссылок.

A. Willem deGroot и P. Steve Chum, оба из компании "The Dow Chemical Company", на конференции Федерации общества аналитической химии и спектроскопии ("Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society") (FACSS) 4 октября 1994 года в Сент - Луисе, штат Миссури, представили данные, демонстрирующие то, что GPC - DV является полезной методикой для получения количественных характеристик в отношении наличия длинноцепных ответвлений у SLEP. В частности, deGroot и Chum обнаружили, что уровень содержания длинноцепных ответвлений в образцах однородных SLEP при измерении с использованием уравнения Zimm - Stockmayer хорошо коррелировал с уровнем содержания длинноцепных ответвлений при измерении с использованием ^{13}C ЯМР.

Кроме этого, deGroot и Chum обнаружили, что присутствие октена не изменяет гидродинамического объема полиэтиленовых образцов в растворе и может быть объяснено увеличением молекулярной массы, приписываемое короткоцепным октеновым ответвлениям как таковое при наличии информации о величине мольных процентов октена в образце. Путем разложения на составные части вклада в увеличение молекулярной массы, приписываемого короткоцепным 1-октеновым ответвлениям, deGroot и Chum показали, что GPC - DV может быть использована для получения количественных характеристик относительно уровня содержания длинноцепных ответвлений в по существу линейных этилен/октеновых сополимерах.

DeGroot и Chum также показали, что диаграмма $\text{Log}(I_2)$ (индекс расплава) в зависимости от Log (средневесовая молекулярная масса по ГПХ) при определении посредством GPC - DV иллюстрирует то, что внешний вид длинноцепных ответвлений (но не величина длинных ответвлений) для SLEP сопоставим с соответствующей характеристикой для высокоразветвленного полиэтилена высокого давления и низкой плотности (LDPE), и они четко отличаются от этиленовых полимеров, полученных с использованием катализаторов циглеровского типа, таких как комплексы титана, и обычных катализаторов для получения однородных полимеров, таких как

гафниевые и ванадиевые комплексы.

Для этилен / α -олефиновых сополимеров длинноцепное ответвление длиннее, чем короткоцепное ответвление, что получается в результате введения α -олефина (α -олефинов) в полимерную основную цепь. Эмпирическое влияние присутствия длинноцепного ответвления в по существу линейных этилен / α -олефиновых сополимерах, используемых в настоящем изобретении, проявляет себя в улучшенных реологических свойствах, которые охарактеризовываются количественно и выражаются в настоящем документе в терминах результатов газовой экструзионной реометрии (GER) и/или увеличения степени течения расплава I_{10} / I_2 .

В противоположность термину "по существу линейный" термин "линейный" обозначает то, что у полимера отсутствуют измеряемые или демонстрируемые длинноцепные ответвления, то есть, полимер имеет заместителей в среднем меньше, чем 0,01 длинноцепных ответвлений/1000 углеродных атомов.

SLEP кроме этого характеризуются тем, что у них имеется:

(а) коэффициент течения расплава, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,

(б) молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , установленное при посредстве гелипроникающей хроматографии и определяемое посредством уравнения:

$$(M_w/M_n)((I_{10}/I_2) - 4,63),$$

(в) газовая экструзионная реология такая, что критическая скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для SLEP была бы по меньшей мере на 50 процентов больше, чем критическая скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для линейного этиленового полимера, где SLEP и линейный этиленовый полимер содержат один и тот же сомономер или сомомеры, линейный этиленовый полимер имеет I_2 , M_w/M_n и плотность в пределах 10% от соответствующих величин для SLEP, и где соответствующие критические скорости сдвига для SLEP и для линейного этиленового полимера измеряются при одной и той же температуре расплава с использованием газового экструзионного пластометра, и

(г) одиночный пик плавления, определяемый по способу дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК, в промежутке между - 30 и 150°C.

Определение критической скорости сдвига и критического напряжения сдвига в отношении разрушения экструзионного потока, а также другие реологические свойства, такие как реологический индекс переработки (PT), производится с использованием газового экструзионного пластометра (GER). Газовый экструзионный пластометр описывается у M. Shida, R.N. Shroff и L.V. Cancio в работе Polymer Engineering Science, vol. 17, No. 11, page 770 (1977) и в работе "Rheometers for Molten Plastics" by John Dealy, published by Van Nostrand Reinhold Co. (1982) on pages 97 - 99. Эксперименты GER выполняются при температуре, равной 190°C, при давлениях азота в диапазоне между 250 и 5500 psig (от

1,7 до 38 МПа), с использованием головки с диаметром 0,0754 мм и с отношением длины к диаметру 20: 1 со средним входным углом, равным 180°. Для по существу линейных этиленовых полимеров, описываемых в настоящем документе, PI представляет собой кажущуюся вязкость (в килопуазах) для материала, измеряемую при посредстве GER при кажущемся напряжении сдвига, равном $2,15 \cdot 10^6$ дин/см² (0,215 МПа). По существу линейные этиленовые полимеры для использования в настоящем изобретении включают этиленовые сополимеры и имеют PI в диапазоне от 0,01 до 50 кП (от 0,01 до 50 кг/см²с) (от 1 до 5000 Па²с), предпочтительно 15 кП (15 кг/см²с) (1500 Па²с) или меньше. По существу линейные этиленовые полимеры, используемые в настоящем документе, имеют PI меньший или равный 70 % от PI линейного этиленового полимера (либо запатентованного по Циглеру полимера, либо линейного однородно разветвленного полимера, описываемого у Elston в работе U.S. Patent 3,645,992), имеющего I_2 , M_w / M_n и плотность, каждый из этих показателей в пределах 10% от соответствующих величин для по существу линейных этиленовых полимеров.

Реологическое поведение по существу линейных этиленовых полимеров также может быть охарактеризовано при посредстве индекса реологии Доу (DRI), который выражает "нормализованное время релаксации в виде результата наличия длинноцепных ответвлений". (См. S. Lai and G.W. Knight ANTEC '93 Proceedings, INSITE™ Technology Polyolefins (SLEP) - New Rules in the Structure / Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993). Значения DRI находятся в диапазоне от 0 для полимеров, которые не имеют каких-либо измеряемых длинноцепных ответвлений (таких, как продукты "Tafmer™", приобретаемые у компании "Mitsui Petrochemical Industries", и продукты "Exact™", приобретаемые у компании "Exxon Chemical Company") до приблизительно 15, и они не зависят от индекса расплава. В общем случае для этиленовых полимеров, получаемых при давлении в диапазоне от низкого до среднего (в особенности при более низких плотностях), DRI обеспечивает улучшенные корреляции с эластичностью расплава и текучестью при высоком значении сдвига по сравнению с попыткой проведения таких же корреляций при использовании коэффициентов течения расплава. Для по существу линейных этиленовых полимеров, полезных для настоящего изобретения, DRI предпочтительно равен по меньшей мере 0,1 и в особенности по меньшей мере 0,5, а в особенности еще более предпочтительно по меньшей мере 0,8. DRI может быть вычислен при посредстве уравнения:

$$DRI = (3652879 \cdot \tau_0^{1,00649} / \eta_0 - 1) / 10,$$

где τ_0 представляет собой характеристическое время релаксации материала, а η_0 представляет собой вязкость материала при нулевом сдвиге. Как τ_0 , так и η_0 представляют собой значения, полученные при аппроксимации с "наилучшим

соответствием" следующему уравнению Cross:

$$\eta/\eta_0 = 1/(1+(\dot{\gamma}\cdot\tau_0)^{1-n}),$$

где n представляет собой показатель степенной зависимости для материала, а η и $\dot{\gamma}$ представляют собой измеренные вязкость и скорость сдвига соответственно.

Основные определения данных по вязкости и скорости сдвига получены с использованием реометрического механического спектрометра (RMS - 800) в режиме динамического прохождения от 0,1 до 100 рад/с при 160°C и газового экструзионного пластометра (GER) при давлениях экструзии в диапазоне от 1000 до 5000 psi (от 6,89 до 34,5 МПа), что соответствует напряжению сдвига в диапазоне от 0,086 до 0,43 МПа, с использованием головки с диаметром 0,0754 мм и с отношением длины к диаметру 20: 1 при 190°C. Определения для конкретного материала могут быть проведены в диапазоне от 140 до 190°C, что требуется для подстраивания к вариациям индекса расплава.

Зависимость кажущегося напряжения сдвига от кажущейся скорости сдвига используется для идентификации явлений разрушения экструзионного потока и для получения количественных данных в отношении критической скорости сдвига и критического напряжения сдвига для этиленовых полимеров. Согласно Ramamurthy в работе Journal of Rheology, 30 (2), 337 - 357, 1986, выше определенной критической скорости течения наблюдаемые нерегулярности экструдата в широком смысле могут быть классифицированы с отнесением к двум основным типам: поверхностное разрушение экструзионного потока и общее разрушение экструзионного потока.

Поверхностное разрушение экструзионного потока имеет место при кажущихся стационарных условиях течения и в отношении конкретных характеристик оно заключено в пределах от потери расплавом зеркального блеска до более серьезных видов "акульей кожи". В настоящем документе при определении с использованием выше описанной GER начало поверхностного разрушения экструзионного потока (OSMF) характеризуется началом потери экструдатом блеска, при котором неровность поверхности экструдата может быть детектирована только при увеличении в 40 раз. Критическая скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для по существу линейных этиленовых полимеров по меньшей мере на 50 % превышает критическую скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для линейного этиленового полимера, имеющего по существу те же самые I_2 и M_w/M_n .

Общее разрушение экструзионного потока имеет место при нестационарных условиях течения при экструзии и в отношении конкретных характеристик оно заключено в пределах от равномерных (например, чередующихся неровных и гладких или спиралевидных) до случайных искажений. Для коммерческой приемлемости с тем, чтобы добиться максимума эксплуатационных

характеристик пленок, покрытий и отливок, поверхностные дефекты должны быть минимальными, если не вообще отсутствовать. Критическое напряжение сдвига в момент начала общего разрушения экструзионного потока для по существу линейных этиленовых полимеров, в особенности для тех, которые имеют плотность, превышающую 0,910 г/см³, используемых в настоящем изобретении, превышает $4 \cdot 10^6$ дин/см² (0,4 МПа).

По существу линейные этиленовые полимеры известны тем, что они обладают превосходной перерабатываемостью, несмотря на наличие относительно узкого молекулярно-массового распределения (то есть соотношение M_w / M_n обычно меньше, чем 2,5). Более того, в отличие от однородно и неоднородно разветвленных линейных этиленовых полимеров коэффициент течения расплава (I_{10} / I_2) для по существу линейных этиленовых полимеров может варьироваться независимо от молекулярно-массового распределения M_w/M_n . Соответственно этому основная цепь полимера (А) гетероморфных полимерных композиций настоящего изобретения предпочтительно является по существу линейным этиленовым полимером.

Неоднородные полиэтилены, которые могут быть использованы в качестве гетероморфных длинноцепных ответвлений (В) в практике настоящего изобретения, классифицируются по двум широким категориальным группам, те, которые получаются при использовании свободно-радикального инициатора при высокой температуре и высоком давлении, и те, которые получаются при использовании координационного катализатора при высокой температуре и относительно низком давлении. Первые известны в общем случае как полиэтилены низкой плотности (LDPE) и они характеризуются наличием цепей ответвлений заподимеризованных мономерных звеньев, свисающих с полимерной основной цепи. Полимеры LDPE в общем случае имеют плотность в диапазоне от 0,910 до 0,935 г/см³. Этиленовые полимеры и сополимеры, получаемые в результате использования координационного катализатора, такого как катализатор Циглера или Филипс, в общем случае известны как линейные полимеры вследствие по существу отсутствия цепей ответвлений заподимеризованных мономерных звеньев, свисающих с основной цепи. Полиэтилен высокой плотности (HDPE), в общем случае имеющий плотность в диапазоне от приблизительно 0,941 до приблизительно 0,965 г/см³, обычно представляет собой гомополимер этилена или сополимер этилена и незначительных количеств со мономером и он содержит относительно

небольшое количество цепей ответвлений по сравнению с различными линейными сополимерами этилена и α -олефина. HDPE хорошо известен, коммерчески доступен в виде различных марок и он может быть использован в настоящем изобретении.

Линейные сополимеры этилена и по меньшей мере одного α -олефина с количеством углеродных атомов от 3 до 12, предпочтительно с количеством углеродных атомов от 4 до 8 также хорошо известны и

коммерчески доступны. Как хорошо известно в соответствующей области, плотность линейного этилен / α -олефинового сополимера представляет собой функцию как длины α -олефина, так и содержания такого мономера в сополимере по отношению к количеству этилена, чем больше будет длина α -олефина и чем больше будет имеющееся содержание α -олефина, тем ниже будет плотность сополимера. Плотности таких линейных полимеров в общем случае находятся в диапазоне от 0,87 до 0,91 г/см³.

Как материалы, получаемые при использовании свободно-радикальных катализаторов, так и получаемые при использовании координационных катализаторов хорошо известны в соответствующей области, как и способы их получения. Неоднородные линейные этиленовые полимеры могут быть приобретены у компании "The Dow Chemical Company" под маркой полимеров "Dowlex™" LLDPE и "Attane™" ULDPPE. Неоднородные линейные этиленовые полимеры могут быть получены при посредстве растворной, суспензионной или газофазной полимеризации этилена и одного или более возможных α -олефиновых сомономеров в присутствии катализатора Циглера - Натта в ходе процессов, таких как описанные в U.S. Patent No. 4,076,698 авторов Anderson et al. Неоднородные этиленовые полимеры обычно характеризуются тем, что они имеют молекулярно-массовые распределения M_w/M_n в диапазоне от 3,5 до 4,1. Соответствующие обсуждения в отношении обоих данных классов материалов и способов их получения находятся в U.S. Patent No. 4,950,541 и в патентах, на которые он ссылается.

Неоднородные полимеры представляют собой этилен / α -олефиновые сополимеры, которые характеризуются наличием линейной основной цепи и кривой плавления, полученной при посредстве дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), имеющей различимый пик плавления выше 115 °С, приписываемый фракции с высокой плотностью. Неоднородные сополимеры обычно будут иметь M_w / M_n , превышающее 3 (если плотность сополимера будет меньше 0,960 г/см³), и они обычно будут иметь CDBI, меньший или равный 50, что свидетельствует о том, что такие сополимеры представляют собой смесь молекул, имеющих различающееся содержание сомономера и различающиеся количества короткоцепных ответвлений.

Степень кристалличности в отношении этиленового полимера представляет собой хорошо известное свойство этиленовых полимеров. Были разработаны различные методики для того, чтобы измерять степень кристалличности этиленового полимера.

Если этиленовый полимер получается исключительно из углеводородных мономеров (то есть, если этиленовый полимер представляет собой нефункционализированный этилен / α -олефиновый сополимер), степень кристалличности может быть определена, исходя из плотности полимера, с использованием следующего уравнения:

$$\text{процент } C = (\rho - \rho_a) / \rho (\rho_c - \rho_a) \times 100,$$

в котором процент C представляет собой степень кристалличности этиленового полимера, выраженную в процентах, ρ_a представляет собой плотность этиленового полимера, который имеет степень кристалличности, выраженную в процентах, равную 0 (то есть который является на 100 % аморфным) при комнатной температуре (0,852 г/см³), ρ_c представляет собой плотность этиленового полимера при 100% -ной степени кристалличности при комнатной температуре (1,000 г/см³), а ρ представляет собой плотность того полимера, для которого проводится определение степени кристалличности, выраженной в процентах. Плотность может быть определена в соответствии с ASTM D792, в соответствии с чем образцы выдерживаются при комнатной температуре в течение 24 ч до того, как произвести измерение.

Термин "температура работы под нагрузкой" (ULST), также называемая "температурой размягчения под нагрузкой" или "SPUL", обозначает температуру, при которой достигается глубина пенетрации зонда в полимер, равная 1 мм, притом, что используется устройство, способное прикладывать постоянное усилие, равное 1 Н, к зонду с плоской верхушкой, имеющему диаметр, равный 1 мм, в ходе процедуры производится увеличение температуры полимера от 25 °С со скоростью, равной 5 °С/мин, в атмосфере азота. Одним таким устройством является термомеханический анализатор (ТМА), такой как "Model TMA - 7", изготавливаемый компанией "Perkin - Elmer Instrument Company". Процедура для проведения данного тестирования описывается более подробно далее в разделе "Примеры".

Полимер (В), образующий ответвления и имеющий более высокую плотность, может характеризоваться широким набором молекулярных масс. Со стороны низких молекулярных масс полимер ответвления будет иметь M_n , по меньшей мере равную 2000, предпочтительно по меньшей мере равную 3000. Со стороны высоких молекулярных масс полимер ответвления будет иметь I_2 , по меньшей мере равный 0,05 г/см³. Обычные индексы расплава для полимера ответвления находятся в диапазоне от 0,05 до 40 г/10 мин.

Если желательным будет использование полимера ответвления с более высокой молекулярной массой, то есть полимера ответвления, имеющего I_2 меньший, чем 5 г/10 мин, то тогда уменьшенное количество цепей полимера ответвления будет требовать наличия более высокой концентрации полимера ответвления, то есть количества, превышающего 20 вес. % (или использования более значительных количеств свободно-радикального инициатора, то есть количества, превышающих 0,5 весовых процентов), для того, чтобы добиться заданного увеличения температуры работы под нагрузкой. В противоположность этому, если используется полимер ответвления с более низкой молекулярной массой, наличие увеличенного количества более коротких цепей (которые предпочтительно оканчиваются винильной

группой) будет приводить к увеличению температуры работы под нагрузкой, несмотря на использование относительно небольших количеств полимера ответвления, то есть количеств вплоть до 5 вес. %.

Не желая связывать себя какой-либо теорией, заявитель полагает, что в случае полимеров ответвления с более низкой молекулярной массой могут быть использованы низкие концентрации такого полимера в силу того, что гетероморфные полимерные композиции будут характеризоваться тенденцией к наличию более чем одной небольшой цепи ответвления, прикрепленной к каждой полимерной основной цепи. Как это демонстрируется на фиг.1, существует мнение, что наличие более чем одного ответвления на молекулу основной цепи приведет к возникновению тенденции к скреплению молекул полимерных основных цепей вместе, что будет обеспечивать структурную целостность системы, несмотря на плавление материала полимерной основной цепи с более низкой степенью кристалличности, при более высоких температурах использования.

Специалисты в соответствующей области полимерной науки могут представить себе много способов получения гетероморфных композиций настоящего изобретения.

В одном варианте реализации полимер ответвления с более высокой степенью кристалличности и полимер основной цепи с более низкой степенью кристалличности будут получаться в результате реакции ранее полученных и выделенных полимерных реагентов. В данном случае полимер ответвления с более высокой степенью кристалличности будет вступать в реакцию с образованием Т-образного соединения (в результате прививки) или Н-образного соединения (в результате легкого сшивания) с полимером основной цепи с более низкой степенью кристалличности. Данная реакция может быть осуществлена при использовании способов, известных специалистам в соответствующей области.

В одном варианте реализации от полимерной основной цепи будет отщепляться атом водорода, который будет реагировать с полимером ответвления. Способы отщепления атома водорода от полимерной основной цепи включают, но не ограничиваются только этим, реакцию со свободными радикалами, которые генерируются в результате гомолитического расщепления молекул (например, соединений, содержащих пероксид, или соединений, содержащих, азо-группу) или при помощи радиации.

Наличие ненасыщенности олефинового типа на полимере основной цепи или полимере ответвления может помочь с регулированием местоположений участков прививки/сшивания. Например, разложение пероксида в присутствии большей фракции насыщенного полимера основной цепи и меньшей фракции полимера ответвления с винильными концевыми группами будет обеспечивать тенденцию к проведению прививки полимера ответвления на полимер основной цепи, в то время как полимер ответвления, не содержащий винильных групп, будет подвергаться реакции

отщепления атома водорода с образованием радикала, который будет вступать в реакцию с радикалом полимера основной цепи с образованием Н-образных соединений. Полимеры ответвления с концевыми винильными группами получают в результате регулирования условий в реакторе таким образом, чтобы рост полимеризующихся цепей обрывался бы в результате отщепления бета-гидрида, а не в результате реакции с атомом водорода. В дополнение к этому для дополнительного управления свободно - радикальными процессами могут быть использованы дополнительные вспомогательные вещества, такие как молекулы с моно-, ди- или триаллильной функциональностью (например, триаллилцианурат). В общем случае прививка предпочитается легкому сшиванию вследствие того, что без гелеобразования могут быть введены более гетероморфные длинноцепные ответвления.

Использование α , Ω -диенов в качестве сомономера при образовании полимера, образующего более значительные ответвления, или полимера, образующего основную цепь, будет увеличивать реакционную способность полимерного компонента. Подходящие α , Ω -диены включают 1, 7-октадиен и 1, 9-декадиен. При введении такие диены обычно будут присутствовать в количестве, меньшем 2, на полимерную цепь.

Реакции сшивания или прививки могут быть проведены в растворе двух полимеров в подходящем растворителе или в смеси полимерных компонентов в расплаве. Последний способ является предпочтительным. Смешивание в расплаве может быть проведено в смесителе периодического действия, таком как смеситель Бенбери, вальцы, или в смесителе непрерывного действия, таком как смеситель непрерывного действия Фаррелл, или одношнековым или двухшнековым экструдере. Также можно сформировать смесь полимеров, а затем облудить или пропитать реакционноспособным раствором (таким, как раствор пероксида) и нагреть. Однако смешивание в расплаве или растворе предпочтительно по сравнению с данными подходами.

В альтернативном варианте реализации композиции настоящего изобретения могут быть получены в результате сополимеризации полимера ответвления с мономерами, которые образуют полимер основной цепи. При использовании системы двойного катализатора можно себе представить, что полимер основной цепи и описываемая в данном документе композиция (то есть гетероморфная полимерная композиция) могут быть сополимеризованы одновременно. Способ имеет преимущество, заключающееся в сведении к минимуму постепенного уменьшения полимера с высокими T_g/T_m в относительно холодном реакторе.

В альтернативном варианте реализации композиции настоящего изобретения могут быть получены в установке с последовательным расположением двух реакторов, благодаря чему полимер ответвления получается в первом реакторе, а затем подается во второй реактор, где он

сополимеризуется с мономерами, которые образуют полимер основной цепи, с получением композиции, описываемой в настоящем документе. Второй реактор должен выдерживаться при температуре, которая бы превышала температуру, при которой полимер ответвления с более высокой степенью кристалличности образовывал бы фазу, отдельную от полимера основной цепи, с более низкой степенью кристалличности. Предпочтительно, чтобы реактор, в котором проводится сополимеризация, был бы реактором с высокой концентрацией полимера ("твердой фазы"), таким, как реактор с циркуляцией, для того, чтобы достичь максимального содержания в реакторе полимеризующегося полимера ответвления с более высокой степенью кристалличности.

В одном варианте реализации может быть использован одноцентровый катализатор для сополимеризации полимеров ответвления с более высокой степенью кристалличности с этиленом и октенем для получения этилен/октеновых эластомеров, имеющих ответвления в виде боковых цепей HDPE.

Одноцентровые катализаторы, в особенности катализаторы с ограничением по геометрии, выгодны тем, что они имеют большую приемлемость в отношении мономеров с высокой молекулярной массой по сравнению с традиционными циглеровскими катализаторами или одноцентровыми катализаторами без ограничения по геометрии. В отличие от сшивания сополимеризация позволяет избежать гелеобразования даже при относительно высоких содержаниях гетероморфных длинноцепных ответвлений в силу того, что только один участок на длинноцепном ответвлении будет реакционноспособным.

Предпочтительно, чтобы мономер - предшественник в виде гетероморфного длинноцепного ответвления с высокими T_m или T_g имел бы относительно низкую молекулярную массу и имел бы по меньшей мере одну олефиновую концевую группу на цепь для содействия сополимеризации и растворению мономера в растворителе процесса и/или диффузии к каталитическому участку.

Необязательно, но могут быть использованы в качестве сомономера в одном или в обоих полимерах диен или полиен с тем, чтобы модифицировать скорость введения/соединения в ходе сополимеризации. Например, этилен-диеновый или пропилен-диеновый сополимер может быть получен в одном реакторе, после этого направлен во второй реактор, где он сополимеризуется с этиленом и октенем или этиленом и пропиленом. При том условии, что уровень содержания диена относительно низок, гелеобразование можно избежать в результате увеличения скорости сополимеризации полимера - предшественника гетероморфного ответвления и мономеров полимера основной цепи.

Предпочтительно, чтобы, если диен или полиен используются в качестве сомономера, его бы содержание составляло менее чем 20 вес.%, более предпочтительно менее чем 10 вес.% от композиции настоящего

изобретения.

В альтернативном варианте реализации гетероморфная полимерная композиция может быть смешана с одним или более дополнительными полимерами, которые бы имели структуру, подобную структуре полимера ответвления, или которые могли бы образовывать фазу, характеризующуюся высокой T_m или T_g , с ним в результате образования твердого раствора или сокристаллизации. Одним примером такой смеси композиции является полиэтилен высокой плотности. Если концентрация полимера ответвления будет низкой в гетероморфной полимерной композиции, то может оказаться необходимым обеспечение наличия дополнительного полимера для сокристаллизации или затвердевания в фазе с ответвлениями для того, чтобы добиться желательного физического свойства и/или свойств, связанных со стойкостью к действию температуры. Избыток полимера с более высокой степенью кристалличности будет полезным образом сокристаллизовываться с ответвлениями гетероморфных полимерных композиций с более высокой степенью кристалличности, способствуя увеличению толщины ламели, что приведет к возникновению тенденции к увеличению температуры плавления кристаллической фазы полимерной композиции. Кроме этого, такой избыток полимера с более высокой степенью кристалличности будет способствовать связыванию мостиком двух отдельных ответвлений с более высокой степенью кристалличности, что будет увеличивать общую степень кристалличности для гетероморфной полимерной композиции, что будет увеличивать температуру работы под нагрузкой. Предпочтительный способ введения дополнительного полимера представляет собой простое добавление избытка полимера ответвления в реактор или смеситель в расплаве с тем, чтобы по мере того, как будут проходить сополимеризация или прививка или сшивание, избыточный непрореагировавший полимер ответвления оставался бы непрореагировавшим и был бы способен участвовать в сокристаллизации или образовании фазы с гетероморфными длинноцепными ответвлениями.

В еще одном варианте реализации композиции настоящего изобретения могут быть использованы в смесях с другими полимерами. Например, композиции настоящего изобретения могут быть смешаны с другими полиолефинами, такими, как неоднородно разветвленные линейные этилен/ α -олефиновые сополимеры, однородно разветвленные линейные этилен/ α -олефиновые сополимеры, по существу линейные этилен/ α -олефиновые сополимеры, этилен/ α -олефиновые сополимеры, этилен/ α -олефиновые сополимеры, стирольные блочные сополимеры и аморфные полиолефины (такие, как полипропилен и полибутен).

В одном предпочтительном варианте реализации гетероморфная полимерная композиция будет включать по меньшей мере один компонент, который содержит полярные группы. То есть либо полимер основной цепи, либо полимер ответвления предпочтительно будет функционализирован в результате прививки к нему полярной группы.

Любое ненасыщенное органическое

соединение, содержащее по меньшей мере один участок с ненасыщенностью этиленового типа (например, по меньшей мере одну двойную связь), по меньшей мере одну карбоксильную группу (-COOH), и которое будет прививаться к этиленовому полимеру так, как это было описано выше, может быть использовано в практике настоящего изобретения. Как это используется в настоящем документе, "карбоксильная группа" включает карбоксильные группы как таковые, и производные карбоксильных групп, такие, как ангидриды, сложные эфиры и соли (как с металлами, так и с неметаллами). Предпочтительно, чтобы органическое соединение содержало бы участок ненасыщенности этиленового типа, сопряженный с карбоксильной группой. Представительные соединения включают малеиновую, акриловую, метакриловую, итаконовую, кротоновую, α -метилкротоновую и коричную кислоту и их производные - ангидриды, сложные эфиры и соли - и фумаровую кислоту и ее производные - сложный эфир и соль. Малеиновый ангидрид представляет собой предпочтительное ненасыщенное органическое соединение, содержащее по меньшей мере одну ненасыщенность этиленового типа и по меньшей мере одну карбоксильную группу.

Содержание ненасыщенного органического соединения в привитом полимере основной цепи или в полимере ответвления предпочтительно равно по меньшей мере 0,01 вес.%, а более предпочтительно по меньшей мере 0,05 вес.%, исходя из объединенного веса полимера и органического соединения. Максимальная величина содержания ненасыщенного органического соединения может варьироваться для удобства, но обычно она не превышает 10 вес.%, предпочтительно она не превышает 5 вес.%, а более предпочтительно она не превышает 2 вес. от привитого полимера.

Ненасыщенное органическое соединение может быть привито к желеаемому полимеру или к полимеру ответвления с использованием любой известной методики, такой, как те, что описываются в USP 3,236,917 и USP 5,194,509. Например, в патенте '917 полимер вводится в двухвалковый смеситель и перемешивается при температуре 60°C. Ненасыщенное органическое соединение добавляется после этого вместе со свободно-радикальным инициатором, таким, как, например, бензоилпероксид, и компоненты перемешиваются при 30°C до тех пор, пока прививка не завершится. В патенте '509 процедура подобна, за исключением того, что температура реакции выше, например от 210 до 300°C, а свободно-радикальный инициатор не используется или используется с пониженной концентрацией.

Альтернативный и предпочтительный способ прививки описывается в USP 4,950,541, где в качестве перемешивающего аппарата используется двушнековый удаляющий летучие фракции экструдер. Этиленовый полимер и ненасыщенное органическое соединение перемешиваются и вступают друг с другом в реакцию в экструдере при температурах, при которых реагенты находятся в расплавленном

состоянии, и в присутствии свободно-радикального инициатора.

Предпочтительно, чтобы ненасыщенное органическое соединение вводилось бы в экструдер в зону, в которой поддерживалось бы избыточное давление.

Прививка на по существу линейные этиленовые полимеры, например малеинового ангидрида, описывается в U.S. 5,346,963, который включается в настоящий документ в качестве ссылки.

При получении гетероморфных полимерных композиций должно осознаваться, что присутствие свободно-радикального инициатора может повлечь за собой ограниченное сшивание полимеров соседних основных цепей, либо непосредственно одной цепи с другой, либо через присоединенное ответвление. При том условии, что уровень содержания таких сшивок будет недостаточен для образования полимерной композиции,

неперерабатываемой в процессах фабрикации или экструзии термопластов, этот случай также находится в объеме притязаний настоящего изобретения. Предпочтительно, чтобы гетероморфные полимерные композиции имели менее чем 30 % геля, более предпочтительно менее чем 10 % геля, еще более предпочтительно менее чем 5 % геля, а наиболее предпочтительно менее чем 2 % геля. Более всего предпочтительно, чтобы гетероморфные полимерные композиции по существу вообще бы не содержали геля.

Гетероморфные полимеры настоящего изобретения могут, хотя и необязательно, включать антиоксиданты, наполнители, масла для наполнения, стабилизаторы ультрафиолетового излучения, добавки, понижающие трение, вещества, препятствующие слипанию, пигменты, красители или порообразователи, в соответствии с практикой специалистов, работающих в области получения полимерных композиций. При использовании антиоксиданты обычно присутствуют в количестве менее чем 0,5 вес.%, предпочтительно менее чем 0,2 вес.%, исходя из полного веса композиции.

Композиции настоящего изобретения полезным образом могут быть использованы в композициях термопластичных клеев и клеев, чувствительных к давлению. В этом отношении композиции настоящего изобретения могут быть перемешаны с подходящими количествами одного или более веществ для повышения клейкости, одного или более восков и/или одного или более пластификаторов.

Как это используется в настоящем документе, термин "вещество для повышения клейкости" обозначает любую из нескольких композиций на основе углеводов, полезную при придании клейкости композиции термопластичного клея. Например, несколько классов веществ для повышения клейкости включают полимеры алифатических C₅ углеводов, полистирольные полимеры, гидрированные полимеры, смешанные алифатически-ароматические полимеры, этерифицированные канифоли и гидрированные этерифицированные канифоли. Используемые вещества для повышения клейкости обычно будут иметь

вязкость при 350 °F (177°C) при измерении с использованием вискозиметра Брукфилда, равную не более чем 300 сП (300 г/см²с) (300 МПа²с), предпочтительно не более чем 150 сПм (150 г/см²с) (150 МПа²с), а наиболее предпочтительно не более чем 50 сП (50 г/см²с) (50 МПа²с). Используемое вещество для повышения клейкости обычно будет иметь температуру стеклования, превышающую 50°C.

Примерные алифатические полимеры включают полимеры, приобретаемые под торговыми обозначениями "EscorezTM", "PiccotacTM", "MercurusTM", "WingtackTM", "Hi - RezTM", "QuintoneTM", "TackirolTM" и тому подобное. Примерные политерпеновые полимеры включают полимеры, приобретаемые под торговыми обозначениями "NirezTM", "PiccolyteTM", "WingtackTM", "ZonarezTM" и тому подобное. Примерные гидрированные полимеры включают полимеры, приобретаемые под торговыми обозначениями "EscorezTM", "ArkonTM", "ClearonTM" и тому подобное. Примерные смешанные алифатически-ароматические полимеры включают полимеры, приобретаемые под торговыми обозначениями "EscorezTM", "RegalliteTM", "MercurusTM", "ARTM", "ImpezTM", "NorsoleneTM M", "MarukarezTM", "ArkonTM M", "QuintoneTM" и тому подобное. Могут быть использованы другие вещества для повышения клейкости при том условии, что они будут совместимыми с однородным линейным или с по существу линейным этилен/ α -олефиновым сополимером и возможным воском.

Вещество для повышения клейкости обычно будет присутствовать в термоплавких клеях настоящего изобретения в количестве, меньшем чем 70 вес.%, предпочтительно меньшем, чем 50 вес.%. Вещество для повышения клейкости обычно будет присутствовать в термоплавких клеях настоящего изобретения в количестве, по меньшей мере равном 5 вес. %, предпочтительно по меньшей мере равном 10 вес.%.

Термин "воск" используется для обозначения парафинового или кристаллического этиленового гомополимера или сополимера или однородных этиленовых полимеров, которые имеют среднечисленную молекулярную массу меньшую чем 6000. Примерные полимеры, попадающие в данную категорию, включают этиленовые гомополимеры, приобретаемые у компании "Petrolite, Inc" (Тулса, штат Оклахома) под марками "PolywaxTM 500", "PolywaxTM 1500" и "PolywaxTM 2000"; и парафиновые воска, приобретаемые у компании "CP Hall" под обозначениями продукции 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260 и 1262. "PolywaxTM 2000" имеет молекулярную массу, приблизительно равную 2000, Mw/Mn, равное приблизительно 1,0, плотность при 16 °C, приблизительно равную 0,97 г/см³, и температуру плавления, приблизительно равную 126°C.

Парафиновый воск "CP Hall 1246" может быть приобретен у компании "CP Hall" (Стоу, штат Огайо). Парафиновый воск "CP Hall

1246" имеет температуру плавления, равную 143°F (62°C), вязкость при 210 °F (99°C), равную 4,2 сП (4,2 г/см²с) (4,2 МПа²с), и удельный вес при 73°F (23°C), равный 0,915.

Предпочтительные воска будут получаться с использованием катализатора с ограничением по геометрии. Такие полимеры будут представлять собой либо этиленовые гомополимеры, либо сополимеры этилена и сомономера, такого, как предложенный выше в отношении полимера один, например C₃ - C₂₀ α -олефины, стирол, алкилзамещенный стирол, тетрафторэтилен, винилбензоциклобутан, несопряженные диены и нафтеновые углеводороды. Такие полимеры в противоположность традиционным воскам будут иметь M_w / M_n в диапазоне от 1,5 до 2,5, предпочтительно от 1,8 до 2,2. Такие полимеры описываются и заявляются в U. S. Patent Application Serial No. 784,683, filed on January 22, 1997 (WO 97 / 01181).

Воск будет иметь среднечисленную молекулярную массу меньшую, чем 6000, предпочтительно меньшую, чем 5000. Такие воска обычно будут иметь среднечисленную молекулярную массу, по меньшей мере равную 800, предпочтительно по меньшей мере равную 1300.

Воск, полезный для термоплавких клеев настоящего изобретения, если им является этиленовый гомополимер (либо воск в виде традиционного этиленового гомополимера, либо в виде этиленового гомополимера, полученного с использованием катализатора с ограничением по геометрии) или сополимер этилена и сомономера, выбираемого из группы, состоящей из C₃ - C₂₀ α -олефинов, несопряженных диенов и нафтеновых углеводородов, будет иметь плотность, по меньшей мере равную 0,910 г/см³. Такие вторые полимеры будут иметь плотность не более чем 0,970 г/см³, предпочтительно не более чем 0,965 г/см³.

Гетероморфные полимерные композиции настоящего изобретения полезным образом используются в композициях клеев, чувствительных к давлению, за счет того, что полимер ответвления с более высокой степенью кристалличности способствует достижению лучших времен выдержки в сборке для клеевого состава. По мере того, как клеевой состав будет охлаждаться, полимер ответвления будет кристаллизоваться в то время, как полимерная основная цепь останется мягкой и/или текучей. Это придает прочность клеевому составу во время процесса схватывания и уменьшает времена выдержки клея на поверхности перед склеиванием/выдержки в сборке.

Термоплавкий клей (в особенности клей, эффективный под прессом) кроме этого может содержать масло или другой пластификатор, такой как аморфный полиолефин. Масла обычно используются для уменьшения вязкости термоплавкого клея. При использовании масла будут присутствовать в количестве меньшем, чем 25, предпочтительно меньшем, чем 15, а более предпочтительно меньшем, чем 10 вес. %, исходя из веса термоплавкого клея. Примерные классы масел включают белое минеральное масло (такое, как масло

"Kaydol TM" (приобретаемое у компании "Witco") и нафтенное масло "Shellflex TM 371" (приобретаемое у компании "Shell Oil Company"). В таких количествах, при которых масла будут уменьшать адгезионный характер термоплавого клея до уровней, противопоказанных для предусматриваемого использования, они использоваться не должны.

Термопластичные клеи настоящего изобретения могут быть получены при использовании стандартных процедур смешивания в расплаве. В частности, гетероморфная полимерная композиция, возможное вещество для повышения клейкости, возможный воск и возможный пластификатор могут перемешиваться в расплаве при повышенной температуре (от 150 до 200°C) в атмосфере инертного газа до тех пор, пока не будет получена однородная смесь. Любой способ смешивания, приводящий к получению однородной смеси без деструкции компонентов горячего расплава, будет удовлетворителен, например такой, как с использованием нагреваемого резервуара, оборудованного перемешивающим устройством. Кроме этого, гетероморфная полимерная композиция, возможный воск, возможное вещество для повышения клейкости и возможный пластификатор могут быть поданы в экструзионную установку для нанесения покрытий для нанесения покрытия на субстрат.

Подходящие клеи, эффективные под прессом, будут обнаруживать клейкость к пробе, по меньшей мере равную 200 г, более предпочтительно по меньшей мере равную 300 г, а наиболее предпочтительно по меньшей мере равную 350 г. Подходящие клеи, эффективные под прессом, дополнительно будут проявлять термостойкость, которая по меньшей мере на 10°C, предпочтительно по меньшей мере на 15°C, а более предпочтительно по меньшей мере на 20°C превышает соответствующую величину для клеев, эффективных под прессом, в которых полимер ответвления и полимер основной цепи используются в смеси, а не в форме гетероморфной полимерной композиции настоящего изобретения.

Подходящие клеевые составы будут иметь достаточно низкую вязкость для того, чтобы позволить легко произвести нанесение на желательный субстрат. Обычно термопластичные клеи будут иметь вязкость расплава при 350 °F (177°C) меньшую, чем 50000 сП (50000 г/см.с) (50000 мПа.с), при этом обычно более предпочтительными будут более низкие значения вязкостей.

Использование гетероморфных полимерных композиций настоящего изобретения (в особенности тех, у которых по меньшей мере один полимер из полимера основной цепи или полимера ответвления будет функционализирован полярной группой) кроме этого будет включать, но не будет этим ограничиваться, прокладки, такие, как прокладки в автомобильных окнах, герметизирующие составы, клеевые составы, гибкие сформованные изделия, такие как подошвы для обуви, изоляция и облицовка электрических проводов и кабелей, рулонные

кровли, покрытия для пола, шланги, кожухи, автомобильные детали и другие детали, известные в промышленности тем, что для них требуются эластомерные материалы с адгезией к полярным субстратам.

5 Следующие примеры, которые представляют представительные гетероморфные полимерные композиции настоящего изобретения, приводятся для целей иллюстрации, а не для целей ограничения.

10 Полимеры, использованные при получении композиций примеров

Полимер А1 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел измеренный I_2 , равный 0,94

15 г/10 мин, и плотность, равную 0,869 г/см³.

Полимер А2 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел измеренный I_2 , равный 3,86

20 г/10 мин, и плотность, равную 0,867 г/см³.

Полимер А3 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел измеренный I_2 , равный 23,79 г

25 /10 мин, и плотность, равную 0,867 г/см³.

Полимер А4 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел I_2 , равный 30 г/10 мин, и

30 плотность, равную 0,870 г/см³.

Полимер А5 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел плотность, равную 0,870 г/см³,

35 и I_2 , равный 18 г /10 мин.

Полимер А6 - по существу линейный этилен/октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел измеренный I_2 , равный 1 г /10

40 мин, и плотность, равную 0,855 г/см³.

Полимер А7 - представляет собой по существу линейный этилен/1-октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел плотность, равную 0,855 г/см³, и I_2 , равный 30 г /10 мин.

45 Полимер А8 - представляет собой этилен/октеновый сополимер со сверхнизкой молекулярной массой, получаемый в соответствии с описанием в заявке на патент США серийный No. 784,683, поданной 22 января 1997(WO 97 / 01181), имеющий плотность, равную 0,855 г/см³, и вязкость расплава при 350°F (177°C), равную 350 сП (350 г/см.с) (350 мПа.с).

Полимер А9 - представляет собой по существу линейный этилен /1-октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел плотность, равную 0,855 г/см³, и индекс расплава, равный 0,5 г/10 мин.

Полимер А 10 - представляет собой по существу линейный этилен/1-октеновый сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,272, который имел плотность, равную 0,870 г/см³, и индекс расплава, равный 30 г/10 мин.

Полимер В1 - "HDPE 55500" - этилен/бутеновый сополимер, поставляемый компанией "Phillips Petroleum", который имел

измеренный I_2 , равный 49 г/10 мин, и плотность, равную 0,955 г/см³.

Полимер В2 - "Marlex 50" - 100 - полиэтилен высокой плотности, имеющий плотность, равную 0,952 г/см³, и I_2 , равный 0,08 г/10 мин, приобретаемый у компании "Phillips".

Полимер В3 - "Dowlex™ 25355" - полиэтилен высокой плотности, имеющий плотность, равную 0,955 г/см³, и I_2 , равный 25 г/10 мин.

Полимер В4 - "Dowlex™ 25455" - полиэтилен высокой плотности, имеющий плотность, равную 0,955 г/см³, и I_2 , равный 25 г/10 мин.

Полимер В5 - по существу линейный этилен/1-октенный сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел плотность, равную 0,902 г/см³, и индекс расплава, равный 30 г/10 мин.

Полимер В6 - по существу линейный этилен/1-октенный сополимер, получаемый в соответствии с описанием в U.S. 5,278,236, который имел плотность, равную 0,913 г/см³, и индекс расплава, равный 30 г/10 мин.

Полимер В7 - "Attane™ 6152" полиэтилен сверхнизкой плотности, неоднородный линейный этилен/1-октенный сополимер, имеющий плотность, равную 0,904 г/см³, и индекс расплава, равный 0,5 г/10 мин.

Полимер В8 - этилен/октенный сополимер со сверхнизкой молекулярной массой, получаемый в соответствии с описанием в заявке на патент США серийный No. 784,683, поданной 22 января 1997 (WO 97/01181), имеющий плотность, равную 0,955 г/см³, и вязкость расплава при 350 °F (177 °C), равную 5000 сП (5000 г/см³•с) (5000 МПа•с).

Полимер В9 - полиэтилен высокой плотности "HDPE 12165" компании "Dow", имеющий плотность, равную 0,955 г/см³, и индекс расплава, равный 1,0 г/10 мин.

Полимер В10 - полиэтилен высокой плотности "HDPE 25355" компании "Dow", имеющий плотность, равную 0,955 г/см³, и индекс расплава, равный 10 г/10 мин.

Полимер С - полимерная смесь, полученная в реакторе, получаемая в соответствии с процедурой из WO 94/17112, которая имеет в качестве своего целевого состава: 68,5 вес.% по существу линейного этилен/октенного сополимера, имеющего плотность, равную 0,861 г/см³, и I_2 , равный 0,29 г/10 мин, и 31,5 вес. % полиэтилена высокой плотности, имеющего плотность, равную 0,946 г/см³, и I_2 , равный 370 г/10 мин.

Полимер D - полиэтилен высокой плотности с привитым малеиновым ангидридом, имеющий плотность, равную 0,953 г/см³, и индекс расплава, равный 9 г/10 мин, и 1,2 вес.% малеинового ангидрида, получаемый в результате проведения реакции при экструзии полиэтилена высокой плотности, имеющего плотность, равную 0,953 г/см³, с малеиновым ангидридом.

"Lupersol 500R" (99 % чистого дикумилпероксида, приобретаемый у компании "Elf Atochem"). "Lupersol -130" (90 - 95 % 2, 5 - диметил - 2, 5 - ди (трет -бутилперокси) гексина - 3, приобретаемый у компании "Elf Atochem"). "Lupersol - 101" 2,

5 - диметил - 2, 5 - ди (трет -бутилперокси) гексан (приобретаемый у компании "Elf Atochem").

Способы тестирования, используемые при оценке композиций примеров и сравнительных примеров

Температура работы под нагрузкой (ULST) измеряется с использованием термомеханического анализатора (ТМА). Была измерена глубина пенетрации в зависимости от температуры. Температура при пенетрации зонда на глубину, равную 1 мм, принимается в качестве температуры размягчения под нагрузкой. Были использованы скорость нагревания, равная 5 °C/мин, и нагрузка в 102 г.

Реометрический анализатор твердого тела модели "RSAII" был использован для определения изменения модуля в зависимости от температуры. Образцы были получены прямым прессованием в виде пленок с толщиной, приблизительно равной 0,25 мм, в результате выдерживания 1500 psi (10,3 МПа) и 350°F (177°C) в течение 5 мин и последующего охлаждения при 27 °F / мин (-2,8°C/мин) до 90°F (32°C). Образцы выдерживались при 90°F (32°C) в течение 1 мин и после этого они вынимались из пресса. Был вырезан образец с приблизительными размерами 0,25 x 4,4 x 22 мм и затем он был использован для тестирования при следующих условиях: частота 10 рад/с в испытании на кручение прямоугольника, начиная с - 145 °C с увеличением до 120°C или 150°C или 270°C с величиной шага в 5°C с временем выдержки при каждом шаге, равном 30 с, в атмосфере азота.

Содержание геля определялось путем экстракции в ксилоле в соответствии с ASTM D 2785, Procedure A.

Напряжение и деформацию при 23 °C и 70 °C измеряли в соответствии с ASTM D - 1708. Значения в скобках представляют собой напряжение и деформацию при 70 °C.

Твердость по Шору А измерялась в соответствии с ASTM D2240.

Предел прочности при растяжении измерялся в соответствии с ASTM D - 1708 при использовании планок для микрорастяжения.

Вязкость расплава определялась в соответствии со следующей процедурой с использованием лабораторного вискозиметра "Brookfield Laboratories DVII+" в одноразовых алюминиевых камерах для образцов. Используемым шпинделем являлся шпиндель для горячего расплава SC - 31, подходящий для измерения вязкостей в диапазоне от 10 до 100000 сП (от 10 до 100000 г/см³•с) (от 10 до 100000 МПа•с). Было использовано режущее лезвие для разрезания образцов на куски, достаточно маленькие, чтобы соответствовать камере для образца с шириной, равной 1 дюйму (2,5 см), и длиной, равной 5 дюймам (12,5 см). Образец располагается в камере, которая в свою очередь вставляется в "Brookfield Thermosel" и фиксируется в этом положении при помощи изогнутых острогубцев. Камера для образца имеет зарубку в нижней части, которая соответствует нижней части у "Brookfield Thermosel" для того, чтобы обеспечить невозможность поворачивания камеры при вставлении и вращении

шпинделя. Образец нагревается до 350 °F (177°C), добавляется дополнительный образец до тех пор, пока расплавленный образец не будет находиться на уровне, приблизительно на 1 дюйм (2,5 см) ниже верхней части камеры для образца. Вискозиметрический аппарат опускается, и шпиндель погружается в камеру для образца. Опускание продолжается до тех пор, пока консоли на вискозиметре не выровняются на "Thermosel". Вискозиметр включается и устанавливается на скорость сдвига, которая приводит к показаниям для вращательного момента в диапазоне от 30 до 60 %. Показания снимаются каждую минуту в течение приблизительно 15 мин или до тех пор, пока значения не стабилизируются, конечное показание которых регистрируется.

Примеры 1-3: определение количества полимера ответвления, которое вступает в реакцию при образовании гетероморфных полимерных композиций настоящего изобретения.

Вискозиметр с коаксиальным цилиндром "Haake Rheocord System 40" со смесителем "Rheonux 600" и перемешивающими лопастями роликового типа был использован для получения композиций данных примеров. Смеси были получены путем смешивания компонентов при 75 об/мин при 145°C. Составы полимеров A2, A3 и B были представлены выше. В указанном количестве был добавлен "Lupersol 500" (99 % чистого дикумилпероксида, приобретаемый у компании "Elf Atochem"), и полученная в результате смесь была перемешана в течение приблизительно 1 мин при 145°C, температура была увеличена до 175°C, и образец перемешивался в течение в совокупности 15 мин. Образцы помещались на холодную плиту пресса для прямого прессования, будучи все еще горячими, и прессовались с получением тонкой пленки для исследования методом FTIR содержания винильной группы.

Исследование методом FTIR представительных композиций настоящего изобретения приводится в табл.1.

Уменьшение концентрации концевых винильных групп может рассматриваться в качестве индикатора степени, в которой имеет место образование Т-образных соединений. Вследствие того, что отрываемость атома водорода от полимера A2 и A3 предположительно может характеризоваться приблизительно такой же вероятностью, что и отрываемость атома водорода от полимера B1 в силу того, что более значительная часть винильных групп находится на полимере B1 с более низкой молекулярной массой, а не на полимерах A2 и A3 с более высокой молекулярной массой (при том условии, что используется смесь полимерных компонентов 50 : 50), то можно предположить, что приблизительно 50 % образованных Т-образных соединений возникает в результате прививки полимера B1 на полимеры A2 и A3. Сильное уменьшение концентрации винильных групп, демонстрируемое в табл.1, представляет собой дополнительное свидетельство образования Т-образных соединений. Прикрепление полимера B1 с более высокой степенью кристалличности к основной цепи подтверждается кардинальным улучшением

стойкости к действию температуры, описанным в следующих далее примерах.

Примеры и сравнительные примеры 4 - 18: улучшение стойкости к действию температуры, проявляемой гетероморфными полимерными композициями настоящего изобретения.

5 Был использован вискозиметр с коаксиальным цилиндром "Haake Rheocord System 40" со смесителем "Rheomix 3000E" и перемешивающими лопастями роликового типа. Образцы получались в результате смешивания в расплаве полимера B1 и какого-либо полимера из полимеров A1, A2 и A3 при величине оборотов в минуту в диапазоне от 60 до 75 и приблизительно при 15 145°C в течение приблизительно 4 мин. "Lupersol 500R" (99 процентов чистого дикумилпероксида, приобретаемый у компании "Elf Atochem") добавлялся в указанных количествах. Скорость смесителя была увеличена до приблизительно 160 об/мин для интенсивного перемешивания с пероксидом, вызывая таким образом эффект вязкого нагревания, который в течение 1-2 мин увеличивал температуру смеси до приблизительно 190°C, что влекло за собой разложение пероксида. Скорость смесителя была уменьшена до 60 об/мин в течение еще одной следующей минуты. После перемешивания смеситель останавливался, и образец вынимался и оставлялся охлаждаться. После этого проводилось гранулирование комков полимера.

20 Табл. 2 демонстрирует то, что смесь сравнительного примера 15, то есть смесь, которая не подвергалась обработке пероксидом, разрушается приблизительно при 70°C. В результате плавления кристаллитов полимера A3 смесь не имеет достаточной прочности для сохранения своей целостности в ходе тестирования с использованием RSA, и образец разрушается. В противоположность этому гетероморфная полимерная композиция примера 15, то есть композиция, которая была подвергнута обработке пероксидом, сохранила свою целостность вплоть до 130°C, что приблизительно соответствует температуре плавления полимера B1.

25 Табл. 2 подытоживает результаты для серии сравнительных смесевых композиций (полученных без обработки пероксидом) и для серии гетероморфных полимерных композиций настоящего изобретения (полученных с использованием обработки пероксидом). Табл. 2 демонстрирует то, что гетероморфные композиции настоящего изобретения характеризуются значительно улучшенной стойкостью к действию температуры по отношению к сопоставимым смесям. Кроме этого, табл.2 демонстрирует то, что чистые полимеры A1, A2 и A3, которые были обработаны пероксидом, в свою очередь разрушаются при относительно низких температурах. Таким образом, существенное улучшение стойкости к действию температуры для гетероморфных полимерных композиций настоящего изобретения не может быть приписано образованию сшитой сетки, но скорее может быть отнесено к прикреплению ответвлений полимера B1 с высокой температурой плавления к основной цепи, образованной полимерами A1, A2 и A3.

Примеры 19-23: влияние пероксида на физические свойства гетероморфных полимерных композиций.

Гетероморфные полимерные композиции сравнительных примеров и примеров 19-23 были получены в соответствии с процедурами, предложенными выше в примерах 1-4. Составы гетероморфных полимерных композиций и сопоставимых смесей, а также получаемые в результате свойства приведены в табл.3.

Обсуждение примеров 19-21. В том, что касается примеров 19-21, можно сказать, что по мере того, как увеличивалось количество пероксида, подобным же образом увеличивалась температура работы под нагрузкой, на 27°C в случае примера 20 и на 47°C в случае примера 21. Результаты, приведенные в табл.3, демонстрируют то, что гетероморфные полимерные композиции настоящего изобретения примеров 20 и 21 характеризуются намного более высокой теплостойкостью по сравнению с соответствующей сопоставимой смесью сравнительного примера 19. Этот вывод следует из фиг.3, которая иллюстрирует то, что гетероморфные полимерные композиции примеров 20 и 21 лучше переносят действие температуры в отношении уменьшения твердости по Шору А до величины, меньшей 45, при сопоставлении со сравнительным примером 19. Это же дополнительно демонстрируется на фиг.4, которая показывает, что гетероморфные полимерные композиции примеров 20 и 21 претерпевают пенетрацию зонда на глубину, равную 1 мм, при более высоких температурах по сравнению со сравнительным примером 19.

Табл. 3 кроме этого свидетельствует о том, что гетероморфные полимерные композиции обладают механическими свойствами при растяжении при повышенных температурах, превышающими соответствующие характеристики для сопоставимых смесей сравнительного примера 19. Например, смесь сравнительного примера 19 теряет большую часть своего предела прочности при растяжении при 70 °C. В противоположность этому гетероморфные полимерные композиции примеров 20 и 21 обнаруживают пределы прочности при растяжении при 100°C, равные 250 psi (1,72 МПа) и 180 psi (1,24 МПа) соответственно.

Более того, содержание геля в гетероморфных полимерных композициях в примерах 20-21 меньше, чем в частично зашитых смесях предшествующего уровня техники, смотрите, например, U.S. 3,806,558, который описывает содержание геля, превышающее 30 %. Удивительно, что гетероморфные полимерные композиции обнаруживают такое большое улучшение высокотемпературных свойств без значительного уменьшения гибкости и мягкости и без образования в значительных количествах структуры зашитой сетки.

Обсуждение примеров 21-23. В том, что касается примеров 21-23, можно сказать, что температура работы под нагрузкой увеличивалась по мере того, как увеличивалась концентрация полимера с более высокой степенью кристалличности, образующего ответвления. Интересно заметить, что, как следует из сопоставления

результатов для примеров 23 и 21, увеличение количества материала с более высокой степенью кристалличности с 20 до 25 вес.% приводит к увеличению температуры работы под нагрузкой на 40°C.

Обсуждение примеров 24-25. Примеры 24 и 25 иллюстрируют тот факт, что смеси полимера с более высокой степенью кристалличности и полимера с более низкой степенью кристалличности, полученные в реакторе, могут быть полезным образом преобразованы в гетероморфные композиции настоящего изобретения. Обратите внимание на то, что гетероморфная полимерная композиция примера 25 обнаруживает температуру работы под нагрузкой, которая на 40°C превышает соответствующую температуру для непрореагировавшей смеси сравнительного примера 24, полученной в реакторе.

Исследование при помощи микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), гетероморфных полимерных композиций примеров и сравнительных примеров 19 - 20 и 24 - 25:

Гетероморфные полимерные композиции и сравнительные смеси были преобразованы методом прямого прессования в диски с величинами внутреннего диаметра, равного 1 дюйму (2,5 см), и толщины, равной 1/16 дюйма (0,16 см), при температуре формования, равной 177°C, после чего перед выемкой из формы они были охлаждены до 22°C со скоростью 15°C/мин.

После этого полоски образцов, полученных прямым прессованием, были помещены в "Erofix" (комплект Struer для вставления на основе эпоксидной смолы) при комнатной температуре. После обрезания куска образцы протравливались смесью трихлорида рутения и отбеливающего средства "Clorox™" в течение двух часов при комнатной температуре. Сверхтонкие сечения с толщиной, приблизительно равной 1000 ангстремам, были собраны при комнатной температуре при помощи микротомы "Reichert - Jung Ultracut E". Сечения были помещены на медную сеточку для образца с покрытием из formvar.

Сечения исследовались при помощи "JEOL 2000FX TEM", работающего при ускоряющем напряжении, равном 100 кВ, и увеличении в 30000 раз.

Цифровое преобразование снимков ТЕМ было проведено при посредстве анализатора в серой шкале "Leica Quantimet 570". Изображения в серой шкале были импортированы при посредстве телекамеры для приборов с зарядовой связью с усилением и нулевым положением усилителя, индивидуально установленными для каждого изображения. Двухуровневые изображения, содержащие дисперсную фазу и индивидуальные ламели, были получены при помощи регулирования порога для серой шкалы. Данные двухуровневые изображения были морфологически открыты при помощи горизонтальных и вертикальных операторов с размером 1 для удаления индивидуальных ламелей из матрицы. Фоновый шум был убран морфологическим открытием при помощи диска с размером 2. После этого было предпринято редактирование вручную для исправления оставшихся ошибок. В

отношении описания использованных преобразований изображения смотрите "Image Analysis and Mathematical Morphology", vol. 1, by Jean Serra, Academic Press (1982).

Цифровой преобразователь изображения измерил по двухуровневым изображениям восемь диаметров в отношении каждой частицы дисперсной фазы и долю полной площади. Статистические диаметры были вычислены, используя средний диаметр для каждой частицы дисперсной фазы. Данные статистические диаметры несли с собой информацию в отношении размера фазы и ширины распределения по размерам. Диаметр, средневзвешенный по объему, отражал присутствие больших частиц в то время, как среднее гармоническое для диаметра отражало присутствие малых частиц.

Изображение, полученное методом ТЕМ, для сравнительного примера 19 демонстрируется на фиг. 5 при увеличении в 30000 раз. Микрофотография демонстрирует двухфазную морфологию, состоящую из диспергированных доменов полиэтилена с более высокой степенью кристалличности в непрерывной матрице эластомерной фазы, приписываемой полимеру А3. Домены, приписываемые компоненту полимеру В2, представляющему собой полиэтилен с более высокой плотностью, могут быть выявлены за счет наличия у них ламеллярной морфологии, как имеющейся в пределах своей фазы, так и проявляющейся в виде лучей, исходящих в фазу матрицы. Эластомерная фаза, приписываемая компоненту полимеру А3, представляющему собой полиэтилен с более низкой плотностью, демонстрирует характеристическую морфологию с гранулами из кристаллитов бахромчатых мицелл. В противоположность этому изображение, полученное методом ТЕМ, для гетероморфной полимерной композиции примера 20 демонстрируется на фиг.6 при увеличении в 30000 раз. В то время как микрофотография демонстрирует наличие двухфазной морфологии, средний размер домена дисперсной фазы полиэтилена с более высокой плотностью, приписываемой полимеру В2, в значительной мере уменьшился по сравнению с соответствующей величиной на фиг.5. Хорошее диспергирование ламелей в эластомерной фазе согласуется с точкой зрения о том, что компонент полимер В2, представляющий собой полиэтилен с более высокой плотностью, прививается к эластомерной основной цепи, образованной полимером А3. Изображения, полученные методом ТЕМ, для сравнительного примера 24 и примера 25 при увеличении в 30000 раз, демонстрируются на фиг.7 и 8.

Объемная доля дисперсной фазы полиэтилена с более высокой плотностью была определена при посредстве цифрового преобразования изображения. Объем и размер дисперсной фазы полиэтилена высокой плотности в сопоставимых смесях и в гетероморфных полимерных композициях приводятся в табл. 4.

Как показано в табл.5, гетероморфные полимерные композиции примера 20 настоящего изобретения характеризуются наличием более чем на 50 % меньшего

количества островов с более высокой степенью кристалличности (о чем свидетельствует значительно меньший объемный процент) по сравнению с непрореагировавшими смесями сравнительных примеров 19. Подобным же образом гетероморфные полимерные композиции примера 25 настоящего изобретения характеризуются наличием на 67 % меньшего количества островов с более высокой степенью кристалличности (о чем свидетельствует значительно меньший объемный процент) по сравнению с непрореагировавшими смесями сравнительных примеров 24. Это предполагает, что гетероморфные композиции настоящего изобретения на самом деле содержат эластомерные основные цепи, на которые был привит компонент - полимер с более высокой плотностью.

Средняя величина объемного процента для сравнительных примеров 19 и 24 равна 22,1 %. Средняя величина объемного процента для примеров 20 и 25 равна 8. Исходя из этого, оценивается, что 64 % от полного количества полиэтилена с более высокой плотностью прививается на эластомерную основную цепь.

Примеры 26 и 27: гетероморфные этиленовые полимеры для клеев, эффективных под прессом

Следующие полимеры используются при получении гетероморфных полимерных композиций данного примера:

Образцы были получены в результате смешивания в расплаве полимеров А6 и D в указанных количествах в вискозиметре с коаксиальным цилиндром "Haake Rheocord System 40" со смесителем "Rheomix 3000E" и перемешивающими лопастями роликотого типа при величине оборотов в минуту в диапазоне от 60 до 75 и приблизительно при 145°C в течение приблизительно 4 мин. "Lupersol™ 101" (приобретаемый у компании "Elf Atochem") добавлялся в указанных количествах, и скорость смесителя увеличивалась до приблизительно 160 об/мин для интенсивного перемешивания с ним и для создания эффекта вязкого нагревания, что в течение 1-2 мин увеличивало температуру до приблизительно 190°C для разложения пероксида. Скорость смесителя была уменьшена до 60 об/мин в течение еще одной следующей минуты. После перемешивания смеситель останавливался, и образец вынимался и оставлялся охлаждаться. После этого проводилось гранулирование комков полимера.

Получаемые в результате гетероморфные полимеры и сопоставимая полимерная смесь были протестированы в отношении эксплуатационных характеристик в качестве клея, эффективного под прессом, для ленты. Были использованы следующие клеевые композиции: 100 ч. полимера на 100 ч. полимера, 220 ч. вещества для увеличения клейкости "Escorez 1310 LC" на 100 ч. полимера и 1 ч. "Irganox™ 1010" на 100 ч. полимера. Компоненты композиции были смешаны в расплаве при 130°C в "Haake". После получения однородной смеси при помощи шприца было добавлено 80 ч. масла "Kaydol" на 100 ч. полимера. Ленточные образцы были получены путем прямого

прессования полученных клеевых композиций между пленкой "Mylar™" и антиадгезионной прокладочной пленкой при 170°C под давлением, равным 20000 psi (138 МПа). Полученная в результате толщина клеевого состава была равна приблизительно 2 милам (0,05 мм).

Теплостойкость полученной клеевой композиции была измерена при помощи динамического механического спектрометра "Rheometrics, Inc., RDA - II". Температура, при которой модуль накопления (G') для плато высокой эластичности резко уменьшался, принималась за температуру теплостойкости. Проход по температурам проводился приблизительно от - 70 до 200°C с 5°C / шаг с 30 с задержки на достижение равновесия при каждом шаге. Частота осцилляции равнялась 1 рад/с с функцией автодеформации, первоначально до деформации 0,1 %, увеличивая принудительное регулирование на 100 % каждый раз, когда вращательный момент уменьшался до 4 г/с. Максимальная деформация была установлена на величине в 26 %. Были использованы фиксаторы с параллельными пластинами на 7,9 мм с первоначальным зазором 1,5 мм при 160°C (образец был вставлен в "RDA - II" при 160°C). При 160°C была задействована функция "Удерживание", и прибор был охлажден до - 70°C, начиналось тестирование, это вносило коррекцию на термическое расширение или сжатие тогда, когда камера для тестирования нагревается или охлаждается. В течение эксперимента образец находился в атмосфере азота для сведения к минимуму окислительной деструкции.

Клейкость к пробе была измерена в соответствии с ASTM D - 2979 - 71 с использованием времени выдержки материала под давлением в 10 с и скоростью разделения проб, равной 1 см/с.

Вязкость при 177 °C была измерена в соответствии со следующей далее процедурой с использованием вискозиметра "Brookfield Laboratories DVII+" в одноразовых алюминиевых камерах для образцов. Используемым шпинделем являлся шпindel для горячего расплава SC - 31. Образцы разрезались на куски, достаточно маленькие, чтобы соответствовать камере для образца с шириной, равной 1 дюйму (2,5 см), и длиной, равной 5 дюймам (12,5 см). Образец нагревается до 350 °F (177°C) так, что расплавленный образец находится на уровне, приблизительно на 1 дюйм (2,5 см) ниже верхней части камеры для образца. Вискозиметрический аппарат опускается, и шпindel погружается в камеру для образца. Вискозиметр включается и устанавливается на скорость сдвига, которая приводит к показаниям для вращательного момента в диапазоне от 30 до 60 %. Показания снимаются каждую минуту в течение приблизительно 15 минут или до тех пор, пока значения не стабилизируются, конечное показание которых регистрируется.

Гетероморфные полимерные композиции и сопоставимые полимеры, их свойства и эксплуатационные характеристики для использования в качестве клеевых композиций, эффективных под прессом,

приводятся в табл.5-7.

Результаты в табл. 5 свидетельствуют о том, что гетероморфные полимеры могут быть использованы в качестве клеев, эффективных под прессом: образец имеет приемлемую перерабатываемость, клейкость к пробе (сопоставимую с коммерчески доступной лентой "Scotch Magic") и более высокую температуру использования по сравнению с сопоставимой смесью.

Данные ТМА, приведенные в табл.7, предполагают, что верхняя температура использования гетероморфных полимерных композиций превышает соответствующую величину для сопоставимых непривитых образцов. Сопоставьте, например, примеры 21-2 с 21-3, а 21-4 с 21-5. Результаты по клейкости к пробе предполагают, что композиции настоящего изобретения обладают приемлемой клейкостью, то есть характеризуются значениями клейкости к пробе, по меньшей мере равными 200 г, более предпочтительно по меньшей мере равными 300 г, а наиболее предпочтительно по меньшей мере равными 380 г. Данные по G' и T_g предполагают, что гетероморфные полимерные композиции могут быть использованы в клеевых композициях, чувствительных к давлению, то есть они характеризуются наличием G' в диапазоне от 10⁵ до 10⁶ дин/см² (от 0,01 до 0,1 МПа) и T_g в диапазоне от - 10 до 10°C. Примеры из табл.7 демонстрируют гибкость технологии настоящего изобретения, то есть молекулярная масса и плотность полимера основной цепи и полимера ответвления могут быть изменены для получения композиций, подходящих для использования в разнообразных приложениях для клеев, чувствительных к давлению.

Примеры 40-41: функционализирование для улучшения адгезии к стеклу.

Образцы были получены в результате экструзии с одновременным протеканием реакции полимеров A10 и B4 (в случае примера 40) и полимеров A10 и D (в случае примера 41). В каждом случае смесь полимерных реагентов была пропитана пероксидом, и пропитанный образец был экструдирован в двухнековом экструдере при 210°C. Получаемые в результате композиции были оценены в отношении верхней температуры использования, адгезии при сдвиге соединения внахлестку и адгезии при сдвиговых усилиях при Т-отслаивании.

Адгезия при сдвиге соединения внахлестку была определена путем прямого прессования тестируемого полимера при 350 °F (177°C) между двух предметных стекол микроскопа, закрепления предметных стекол при помощи губчатой ленты и последующего проведения испытания на растягивание со сдвигом соединения внахлестку на тензиометре "Instron".

Адгезия при сдвиговых усилиях при Т-отслаивании была определена следующим образом. Предметные стекла (размеры: 3 x 1 x 0,05 дюймов (7,6 x 2,5 x 0,12 см) от компании "Fisher Scientific") были приклеены к полоскам холоднокатаной стали (CRS, размеры: 6 x 1 x 0,032 дюймов (15 x 2,5 x 0,08) от компании "Q - Panel Company") при помощи "Loctite Depend Adhesive" (номер изделия 00206, от компании "Loctite

Corporation") путем нанесения поверхностного активатора на полоску CRS и полимера клеевого состава на предметное стекло. При соединении вместе предметного стекла и CRS происходило достаточное перемешивание клеевого состава. Эти склеенные соединения были выдержаны под нагрузкой в 10 фунтов (22 кг) в течение 10 мин. Полоски CRS/предметное стекло были помещены на горячую пластину (180 °C). На полоски CRS/предметное стекло, расположенные на горячей пластине, были помещены тестируемые полимеры HDPE - g - EO и вторая металлическая полоска. Они нагревались до тех пор, пока полимерный образец не расплавлялся. После этого они охлаждались до комнатной температуры. Тестируемые образцы были испытаны спустя 24 ч после их получения.

При помощи системы для тестирования материалов "Instron 4204" в соответствии со ASTM method D1876 - 72 были получены номинальные зависимости деформации от напряжения. Расстояние между захватами составляло 2 дюйма (5 см), а скорость направляющих головок была равна 10 дюймам/мин (25 см/мин).

Гетероморфные полимерные композиции и получаемые в результате свойства приводятся в табл.8.

Адгезия к стеклу у гетероморфной полимерной композиции в значительной мере увеличивается при использовании привитого полимера МАН - g - HDPE вместо HDPE в качестве полимера ответвления. Результаты в табл.8 свидетельствуют о том, что привитая гетероморфная композиция МАН-g-HDPE имеет намного более высокую адгезию при сдвиге соединения внахлестку и адгезию при сдвиговых усилиях при Т-отслаивании к стеклу, чем нефункционализируемая гетероморфная полимерная композиция.

Как демонстрируется выше в обсуждении для клеевой композиции 21-9, гетероморфные полимерные композиции, функционализованные малеиновой кислотой, могут полезным образом использоваться в клеевых композициях, чувствительных к давлению.

На предлагаемое изобретение, выше полностью в подробностях описанное и проиллюстрированное примерами, накладывается ограничение только в соответствии со следующей ниже формулой изобретения.

Формула изобретения:

1. Гетероморфная полимерная композиция, отличающаяся тем, что она содержит: (а) основную цепь, полученную из полимера основной цепи, который представляет собой однородный линейный или по существу линейный этилен/ α -олефиновый сополимер, и (б) боковую цепь, прикрепленную к основной цепи, причем боковая цепь получается из полимера боковой цепи, который представляет собой этиленовый гомополимер или этилен/ α -олефиновый сополимер, имеющий плотность, которая по меньшей мере на 0,004 г/см³ превышает плотность полимера основной цепи, и имеющий более высокую степень кристалличности по сравнению со степенью кристалличности полимера основной цепи.

2. Гетероморфная полимерная композиция по п. 1, где основная цепь получается из полимера основной цепи, который представляет собой однородный линейный или по существу линейный этилен/ α -олефиновый сополимер, имеющий плотность, меньшую, чем 0,920 г/см³.

3. Гетероморфная полимерная композиция по п. 1, где боковая цепь отличается тем, что она получается из этиленового гомополимера или этилен/ α -олефинового сополимера, имеющего плотность, которая по меньшей мере на 0,006 г/см³ превышает плотность для основной цепи.

4. Гетероморфная полимерная композиция по п. 1, где полимер основной цепи отличается тем, что он получается из однородного линейного или по существу линейного сополимера этилена и по меньшей мере одного C₃-C₂₀ α -олефина.

5. Гетероморфная полимерная композиция по п. 4, где однородный линейный или по существу линейный сополимер, из которого получается основная цепь, дополнительно отличается тем, что имеет CDBI, по меньшей мере равной 50, и M_w/M_n, меньшее 3.

6. Гетероморфная полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, где сополимер основной цепи отличается тем, что он получается из по существу линейного сополимера, отличающегося тем, что имеет: (а) коэффициент течения расплава, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$; (б) молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n, установленное при помощи гельпроникающей хроматографии и определяемое посредством уравнения $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; (в) критическое напряжение сдвига в момент начала общего разрушения экструзионного потока, как определено методом газовой экструзионной реометрии, превышающее $4 \cdot 10^6$ дин/см² (0,4 МПа), или газовая экструзионная реология, такая, что критическая скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для по существу линейного этиленового сополимера была бы по меньшей мере на 50% больше, чем критическая скорость сдвига в момент начала поверхностного разрушения экструзионного потока для линейного этиленового полимера, где по существу линейный этиленовый сополимер и линейный этиленовый полимер содержат один и тот же сомономер или сомомеры, причем линейный этиленовый полимер имеет I₂, M_w/M_n и плотность в пределах 10% от соответствующих величин для по существу линейного этиленового сополимера, и где соответствующие критические скорости сдвига для по существу линейного этиленового сополимера и для линейного этиленового полимера измеряются при одной и той же температуре расплава с использованием газового экструзионного пластомера, и (г) одиночный пик плавления, определяемый по способу дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК, в промежутке между - 30 и 150°C.

7. Гетероморфная полимерная

композиция по любому из предшествующих пунктов, где сополимер основной цепи отличается тем, что он получается из по существу линейного этилен/ α -олефинового сополимера, который в качестве заместителей имеет в среднем от 0,01 до 3 ответвлений с длиной цепью/1000 углеродных атомов.

8. Гетероморфная полимерная композиция, отличающаяся тем, что она содержит продукт реакции (а) от 40 до 5 вес. % полимера, образующего боковую цепь, причем данная боковая цепь содержит этиленовый гомополимер или этилен/ α -олефиновый сополимер, и (б) от 60 до 95 вес. % материала, образующего основную цепь, который представляет собой этилен и один или более α -олефиновый сомономер или который представляет собой однородный линейный или по существу линейный этилен/ α -олефиновый сополимер, и где степень кристалличности полимера, образующего боковую цепь, по меньшей мере на 5% превышает степень кристалличности материала, образующего основную цепь, и где гетероморфная полимерная композиция имеет верхний предел температуры использования, который по меньшей мере на 10°C превышает соответствующую температуру для непрореагировавшей смеси полимера, образующего боковую цепь, и материала, образующего основную цепь.

9. Гетероморфная полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов дополнительно отличается тем, что она содержит группы, полученные в результате прививки полярной группы на, по меньшей мере, один полимер, образующий основную цепь, или полимер боковой цепи.

10. Способ получения гетероморфной полимерной композиции по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что он включает стадии: (а) полимеризации этилена и возможно одного или более α -олефиновых сомономеров в условиях реакции, с образованием полимера, образующего боковую цепь; (б) полимеризации этилена, одного или более α -олефиновых сомономеров и полимера, образующего боковую цепь, со стадии (а) при условиях реакции, с получением гетероморфной полимерной композиции, причем степень кристалличности при комнатной температуре полимера, образующего боковую цепь, по меньшей мере на 5% превышает степень кристалличности полимера, образующего основную цепь.

11. Способ по п. 10, где полимеризация (а) проводится в первом реакторе, а полимеризация (б) проводится во втором реакторе или где полимеризация (а) проводится в том же самом реакторе, что и полимеризация (б), и где первый катализатор используется в ходе полимеризации (а), а

второй совместимый катализатор используется в ходе полимеризации (б).

12. Способ получения гетероморфной полимерной композиции по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что он включает стадии: (а) полимеризации этилена и возможно одного или более α -олефиновых сомономеров при условиях реакции, с получением реакционного потока, содержащего полимер, образующий боковую цепь; (б) полимеризации этилена и одного или более α -олефиновых сомономеров с получением реакционного потока, содержащего однородный линейный или по существу линейный полимер, образующий основную цепь; (в) возможного выделения полимера, образующего боковую цепь, из реакционного потока (а) и полимера, образующего основную цепь, из реакционного потока (б) и (г) проведения реакции полимера, образующего боковую цепь, и полимера, образующего основную цепь, в присутствии свободно-радикального инициатора для того, чтобы прикрепить полимер, образующий боковую цепь, к полимеру, образующему основную цепь, для получения гетероморфной полимерной композиции; причем полимер, образующий боковую цепь, имеет степень кристалличности при комнатной температуре, которая по меньшей мере на 5% превышает степень кристалличности полимера, образующего основную цепь.

13. Способ по п. 12, где проведение реакции на стадии (г) производится до выделения полимера, образующего боковую цепь, и полимера, образующего основную цепь, из потока продуктов реакции с (а) и (б), и способ дополнительно включает стадию (д) выделения гетероморфной полимерной композиции из объединенного потока продуктов реакции.

14. Гетероморфная композиция по или полученная по любому из предшествующих пунктов в форме клеевого состава, герметизирующего состава, покрытия, формованного изделия, пленки, термоформованного изделия или волокна.

15. Композиция термоплавкого клея, содержащая гетероморфную композицию по или полученную по любому из предшествующих пунктов.

16. Композиция термоплавкого клея по п. 15, отличающаяся тем, что она имеет клейкость к пробе, по меньшей мере равную 200 г, и верхний предел температуры использования, которая по меньшей мере на 10°C превышает соответствующую температуру для термоплавкого клея, содержащего непрореагировавшую смесь полимера боковой цепи и полимера основной цепи, при том условии, что в гетероморфной полимерной композиции присутствуют их равные количества.

Таблица 1

Исследования содержания винильных групп
в примерах 1-3.

Номер примера	Описание	Содержание винильных групп / 1000 С перед введением пероксида.	Содержание винильных групп / 1000 С после введения пероксида.	Процент прореагировавших винильных групп
1	40,2 г смеси 50/50 полимера А3 и полимера В1+0,20 г "Lupersol 500R"	0,448	0,167	63
2	40,2 г смеси 50/50 полимера А2 и полимера В1+0,20 г "Lupersol 500R"	0,735	0,206	72
3	40,2 г смеси 50/50 полимера А3 и полимера В1+0,50 г "Lupersol 500R"	0,636	0,069	89

RU 2196152 C2

RU 2196152 C2

Таблица 2

	По- ли- мер А1	По- ли- мер А2	По- ли- мер А3	По- ли- мер В1	Плот- ность образца (г/см ³) - без пе- роксида/ с перо- ксидом	Индекс расплава образца (I ₁₀) (г/ 10 мин) - без перо- ксида /с пероксидом	Максималь- ная температу- ра* (°С) - без перо- ксида /с пероксидом	Относитель- ное удлине- ние, выра- женное в процентах, - без перо- ксида /с пероксидом	Предел проч- ности при растяжении и (psi (МПа)) без пероксида /с пероксидом
Сравнительный пример 4a / Сравни- тельный пример 4 b	100	0	0	0	0.8714/ 0.8716	6.33/0	65/65	946/272	1720/1177 (11.86/8.115)
Сравнительный пример 5 / Пример 5	75	0	0	25	0.8931/ 0.8887	16.24/0	125/135	892/427	2839/1966 (19.57/13.56)
Сравнительный пример 6 / Пример 6	50	0	0	50	0.9132/ 0.9060	44.52/0	90/>150	790/423	2904/2585 (20.02/17.82)
Сравнительный пример 7 / Пример 7	25	0	0	75	0.9329/ 0.9239	118.06/0	130/>150	812/437	2614/3020 (18.02/20.82)
Сравнительный пример 8a / Пример 8b	0	100	0	0	0.8697/ 0.8698	33.08/ 0.58	55/65	1317/1048	1628/1635 (11.23/11.27)
Сравнительный пример 9 / Пример 9	0	75	0	25	0.8898/ 0.8882	61.44/ 0.23	110/>120	1218/756	1875/2307 (12.93/15.91)
Сравнительный пример 10/ Пример 10	0	50	0	50	0.9109/ 0.9058	113.13/0	80/110	1089/621	2335/2845 (16.10/19.62)
Сравнительный пример 11/ Пример 11	0	25	0	75	0.9328/ 0.9240	196.61/0	95/127	50/482	2662/3036 (18.35/20.93)

Продолжение таблицы 2

Сравнительный пример 12a / Сравнительный пример 12b	0	0	100	0	0.8683/ 0.8687	145.44/ 11.1	50/55	1341/1285	1164/1238 (8.025/8.536)
Сравнительный пример 13/ Пример 13	0	0	95	5	0.8739/ 0.8738	140.68/ 9.07	105/115	1496/1253	910/1099 (6.28/7.577)
Сравнительный пример 14/ Пример 14	0	0	85	15	0.8818/ 0.8812	167.84/ 3.39	85/115	1385/961	953/1312 (6.57/9.046)
Сравнительный пример 15/ Пример 15	0	0	75	25	0.8890/ 0.8877	203.17/ 1.33	70/130	790/895	936/1680 (6.453/11.58)
Сравнительный пример 16/ Пример 16	0	0	50	50	0.9103/ 0.9066	232.37/ 0.28	75/127	715/865	1790/2700 (12.34/18.62)
Сравнительный пример 17/ Пример 17	0	0	25	75	0.9317/ 0.9249	276.52/ 0.1	115/128	761/656	2306/2923 (15.90/20.15)
Сравнительный пример 18a / Сравнительный пример 18b	0	0	0	100	0.9547/ 0.9410	350.25/ 0.04	130/>120	17/67	2253/3367 (15.53/23.22)

--* Максимальная температура представляет собой приблизительную температуру, при которой кривая модуля (E'), полученная с использованием RSA опускается ниже 10^6 дин/см² (0,1 МПа).

-- Некоторые из образцов первого прохода были протестированы только до 120 °С. Если при этом не происходило разрушение, то для них ставится индикатор > 120.

Таблица 3

Пример	Сравнительный пример	Пример 20	Пример 21	Пример 22	Пример 23	Сравнительный пример 24	Пример 25
Состав							
Полимер А3 (весовой процент)	75	75	75	70	80	0	0
Полимер В2 (весовой процент)	25	25	25	30	20	0	0
Полимер С (весовой процент)	0	0	0	0	0	100	100
Lupersol 500R (весовой процент)	0	0.3	0.5	0.5	0.5	0	0.5
Свойства							
ULST (°C)	73	100	120	130	80	80	120
Гель (процент)	0.5						
Напряжение (psi (МПа))	730/60 (5.03/0.41)	1800/220/180 (12.4/1.52/1.24)	4300/560/250 (29.6/3.86/1.72)	1900/700/470 (13.1/4.83/3.24)	1800/260/200 (12.4/1.79/1.38)	Не определяется	Не определяется
Деформация (процент) 23/70/100 °C	1400/20	1200/360/330	480/150/130	290/120/120	1000/330/215	Не определяется	Не определяется
Твердость (по Шору А) при комнатной температуре	85	86	87	91	85	85	86

Таблица 4

Образец	Объемный процент	Средний диаметр гармонический (мкм)	Средний диаметр (мкм)	Средний диаметр по объему (мкм)
Сравнительный пример 19	19,2	0,25	0,52	1,96
Сравнительный пример 24	24,9	0,13	0,36	1,43
Пример 2	8,,1	0,19	0,26	1,53
Пример 25	8,0	0,18	0,20	0,34

RU 2196152 C2

RU 2196152 C2

Таблица 5

Образец	Полимер А6 - количество, присутствующее в гетероморфном полимере или сопоставимой смеси (частей на сто частей полимера)	Полимер D - количество, присутствующее в гетероморфном полимере или сопоставимой смеси (частей на сто частей полимера)	Пероксид - количество, присутствующее в гетероморфном полимере или сопоставимой смеси (частей на сто частей полимера)	ULST гетероморфного полимера или сопоставимой смеси (°C)	Клей-кость к пробе клеевой композиции (граммы)	Теплостойкость клеевой композиции (°C)	Вязкость при 177° C клеевой композиции (сантипуазы) ((г/см·сек)), [мПа·сек]
21-1	78	22	0,5	115	380	110	46000 (46000) [46000]
21-2	78	22	0	58	630	80	42000 (42000) [42000]
Лента "Scotch Magic"	-	-	-	Нет данных	370	Нет данных	Нет данных

Таблица 6

Состав гетероморфных полимерных композиций 26 - 39.

Пример	Наименование первого полимера (основная цепь)	Наименование второго полимера (ответвление)	Первый полимер (частей на сто частей полимера)	Второй полимер (частей на сто частей полимера)	"Lupersol 101" (частей на сто частей полимера)
26	A6	B4	78.0	22.0	0.5
27	A6	B4	70.0	30.0	0.5
Сравнительный пример 27	A6	B4	70.0	30.0	0
28	A6	B5	70.0	42.6	0.7
Сравнительный пример 28	A6	B5	70.0	42.6	0
29	A6	B5	40.0	60.0	0.5
30	A6	B6	70.0	30.0	0.5
31	A6	B7	70.0	30.0	0.5
32	A6	D	70.0	30.0	0.5
33	A6	B5	70.0	30.0	0.5
34	A7	B3	78.0	22.0	1.0
35	A8	B3	78.0	22.0	1.0
36	A7	B8	78.0	22.0	1.0
37	A7	B9	78.0	22.0	1.0
38	A7	B10	78.0	22.0	1.0
39	A9/A8	B3	50 частей на сто частей полимера A9, 28 частей на сто частей полимера A8.	22.0	1.0

RU 2196152 C2

RU 2196152 C2

Таблица 7

Клеи, чувствительные к давлению

Номер композиции	Пример/ сравнительный пример гетероморфного полимера	Гетероморфный полимер (частей на сто частей полимера)	"E1310LC" (частей на сто частей полимера)	"Каудол" (частей на сто частей полимера)	TMA (°C)	G' при 20 °C (дины/ см ²) ((МПа))	Клейкость к пробе (г)	T _g (°C)
21-1	26	100.0	222.0	80.0	115	3×10 ⁶ (0,3)	430	-3
21-2	27	100.0	220.0	80.0	122	2×10 ⁶ (0,2)	380	1
21-3	Сравнительный полимер 27	100.0	220.0	80.0	58	3×10 ⁶ (0,3)	540	0
21-4	28	100.0	220.0	80.0	84	3×10 ⁶ (0,3)	380	-9
21-5	Сравнительный полимер 28	100.0	220.0	80.0	63	7×10 ⁵ (0,7)	400	2
21-6	29	100.0	220.0	80.0	94	2×10 ⁶ (0,2)	200	0
21-7	30	100.0	220.0	80.0	95	1×10 ⁶ (0,1)	300	0
21-8	31	100.0	220.0	80.0	92	6×10 ⁵ (0,06)	380	0
21-9	32	100.0	220.0	80.0	120	3×10 ⁶ (0,3)	320	0
21-10	33	110.0	110.0	40.0	84	Не детектируется	Не детектируется	Не детектируется
22-1	34	100.0	220.0	80.0	117	3×10 ⁶ (0,3)	Не детектируется	0
22-2	35	100.0	220.0	80.0	75	4×10 ⁵ (0,04)	Не детектируется	0

Продолжение таблицы 7

22-3	36	100.0	220.0	80.0	84	$3 \times 10^5 (0,03)$	тируется Не детек- тируется	3
22-4	37	100.0	220.0	80.0	108	$6 \times 10^5 (0,06)$	Не детек- тируется	0
22-5	38	100.0	220.0	80.0	109	$9 \times 10^5 (0,09)$	Не детек- тируется	4
22-6	39	100.0	220.0	80.0	95	Не детекти- руется	Не детек- тируется	5

* Все композиции были стабилизированы 1 частью пространственно затрудненного фенольного соединения «Irgalox™ 1010»

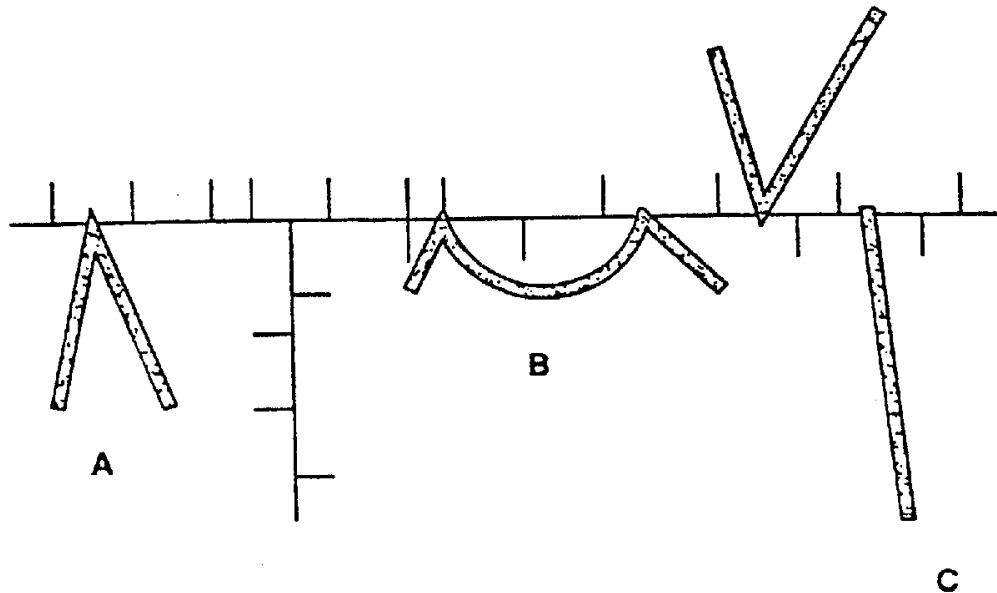
(приобретаемого у компании «Ciba Geigy») на сто частей полимера.

Таблица 8

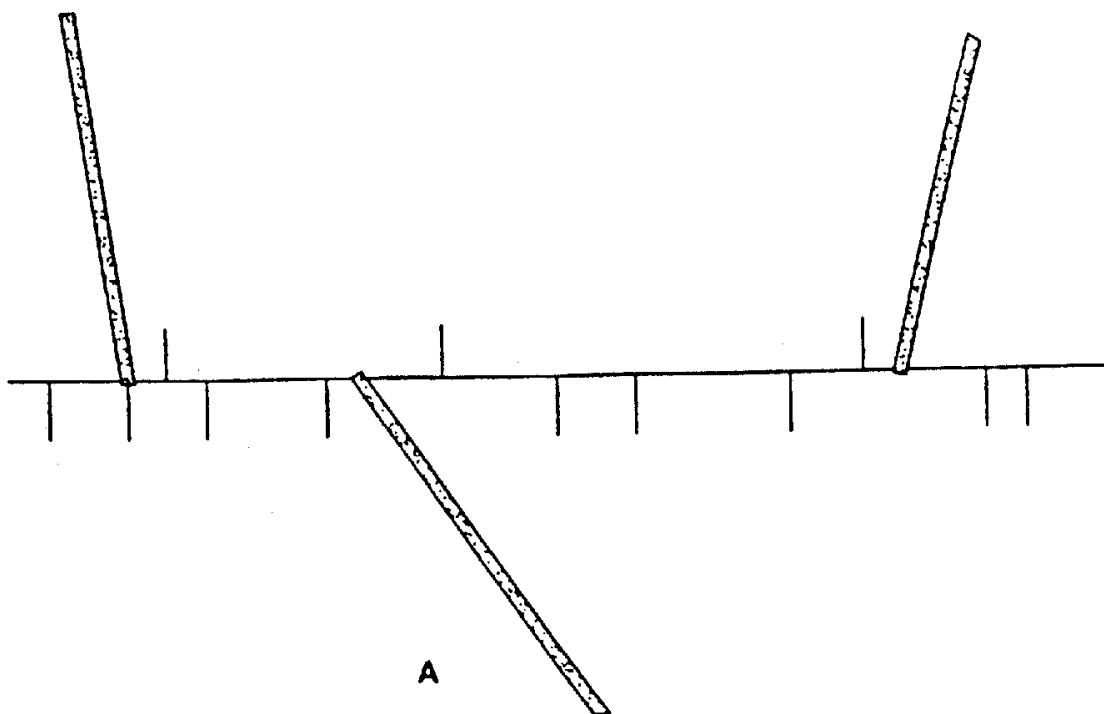
Образец	Поли- мер В4 (час- тей на сто частей поли- мера)	Поли- мер D (час- тей на сто частей поли- мера)	Поли- мер A10 (час- тей на сто частей поли- мера)	Перок- сид "Lupers- ol 130" (частей на сто частей полиме- ра)	USLT (°C)	Адгезия при сдвиге соедине- ния знахлест- ку (фунты/ линейный дюйм (кг/см))	Адгезия при сдвиге при Т-отсла- ивании (фунты/ линейный дюйм (кг/см))
HDPE-g- EO(20-1)	25		75	0,5	120	25(138)	0(0)
МАН-g- HDPE-g- EO(14-2)		25	75	0,5	120	139(112)	34(29)

RU 2196152 C2

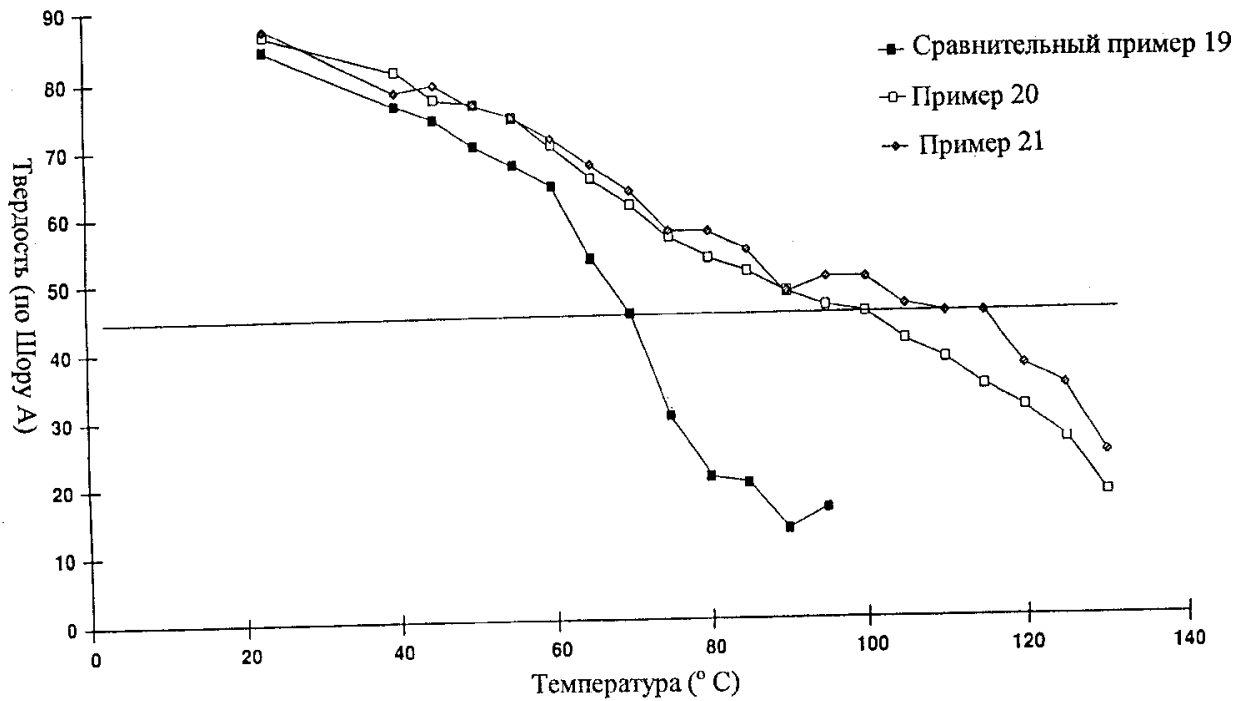
RU 2196152 C2



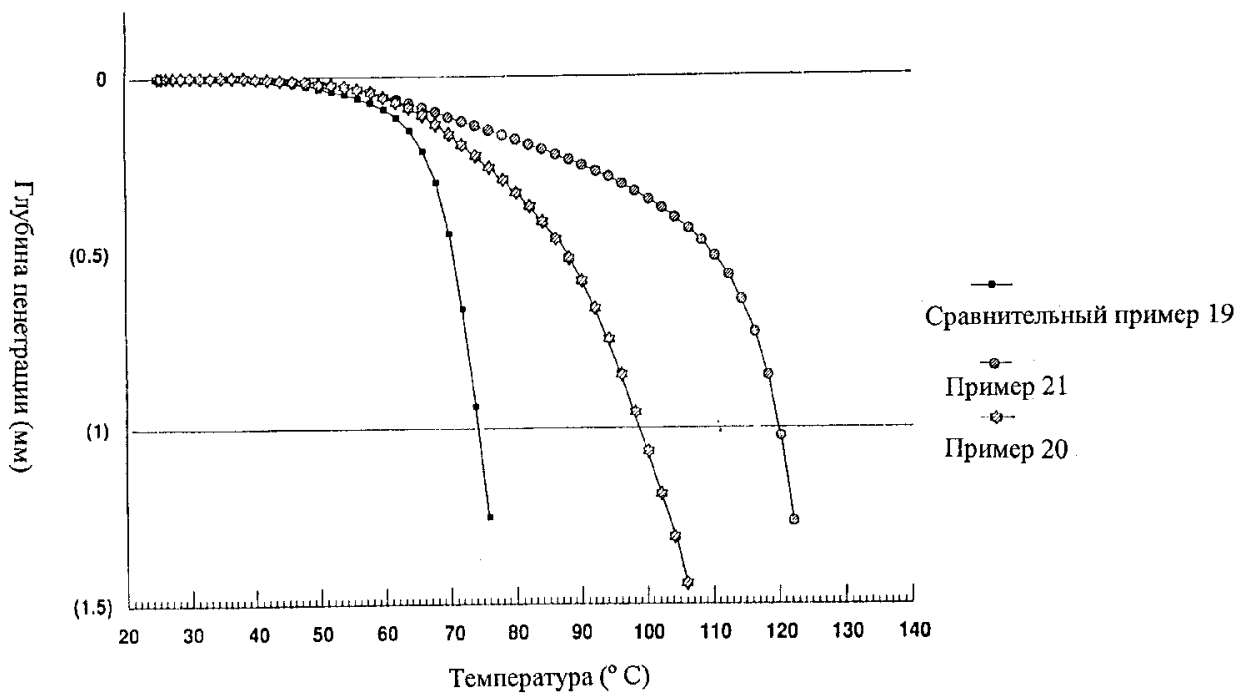
Фиг. 2А



Фиг. 2В



Фиг. 3



Фиг. 4

RU 2196152 C2

RU 2196152 C2

EO / HDPE (75 / 25)
(3 см = 1 микрон).

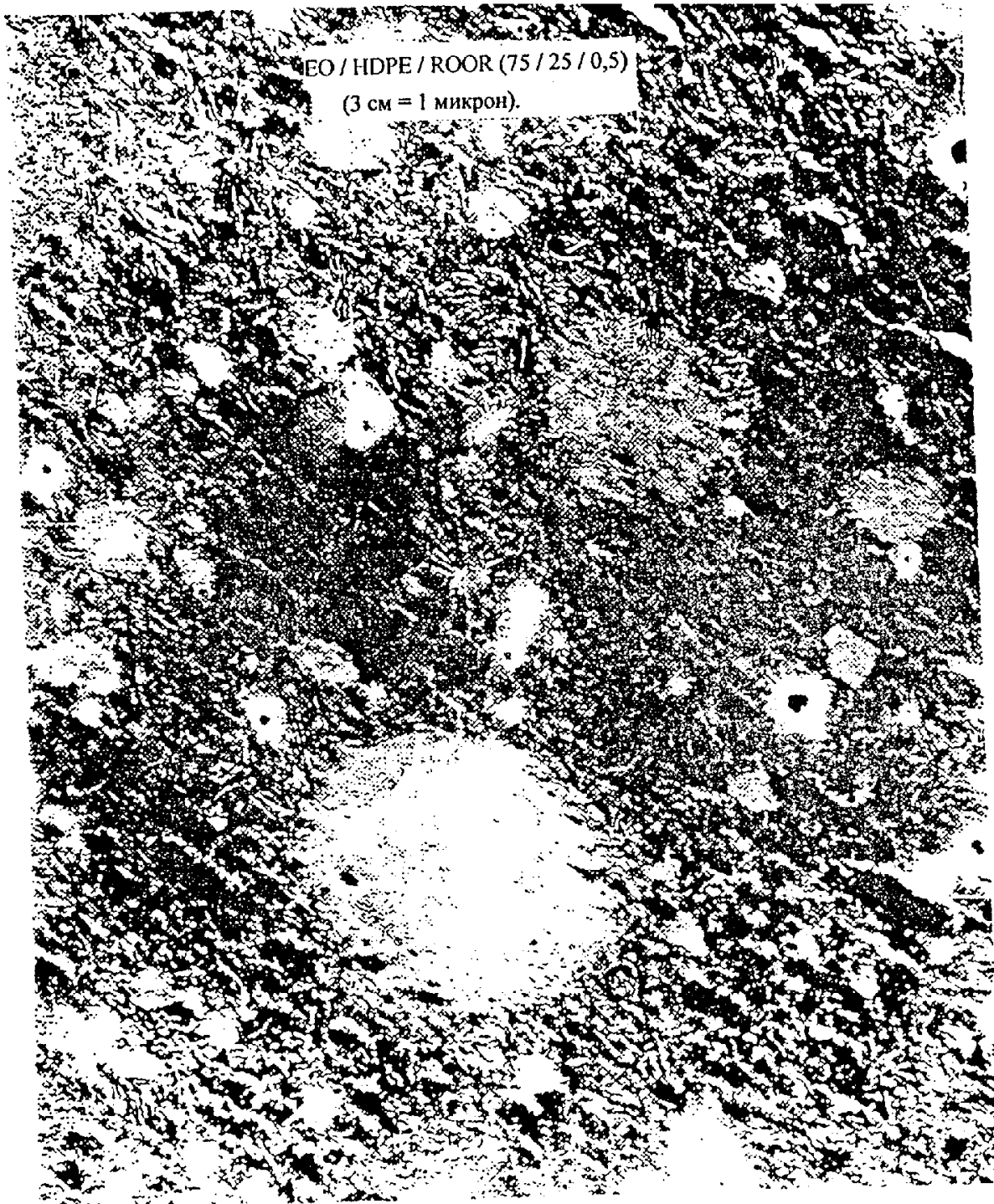


Фиг. 5

RU 2196152 C2

RU 2196152 C2

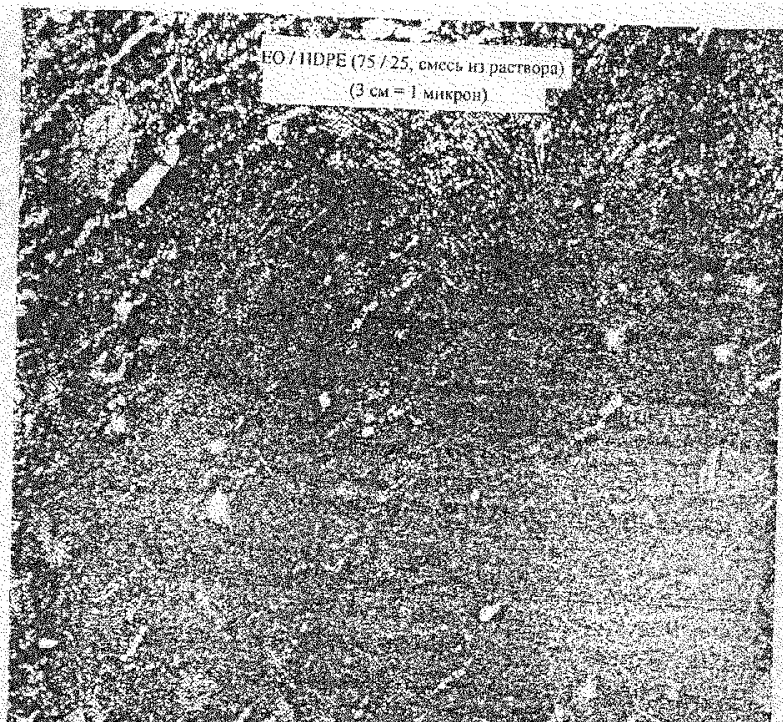
RU 2196152 C2



Фиг. 6

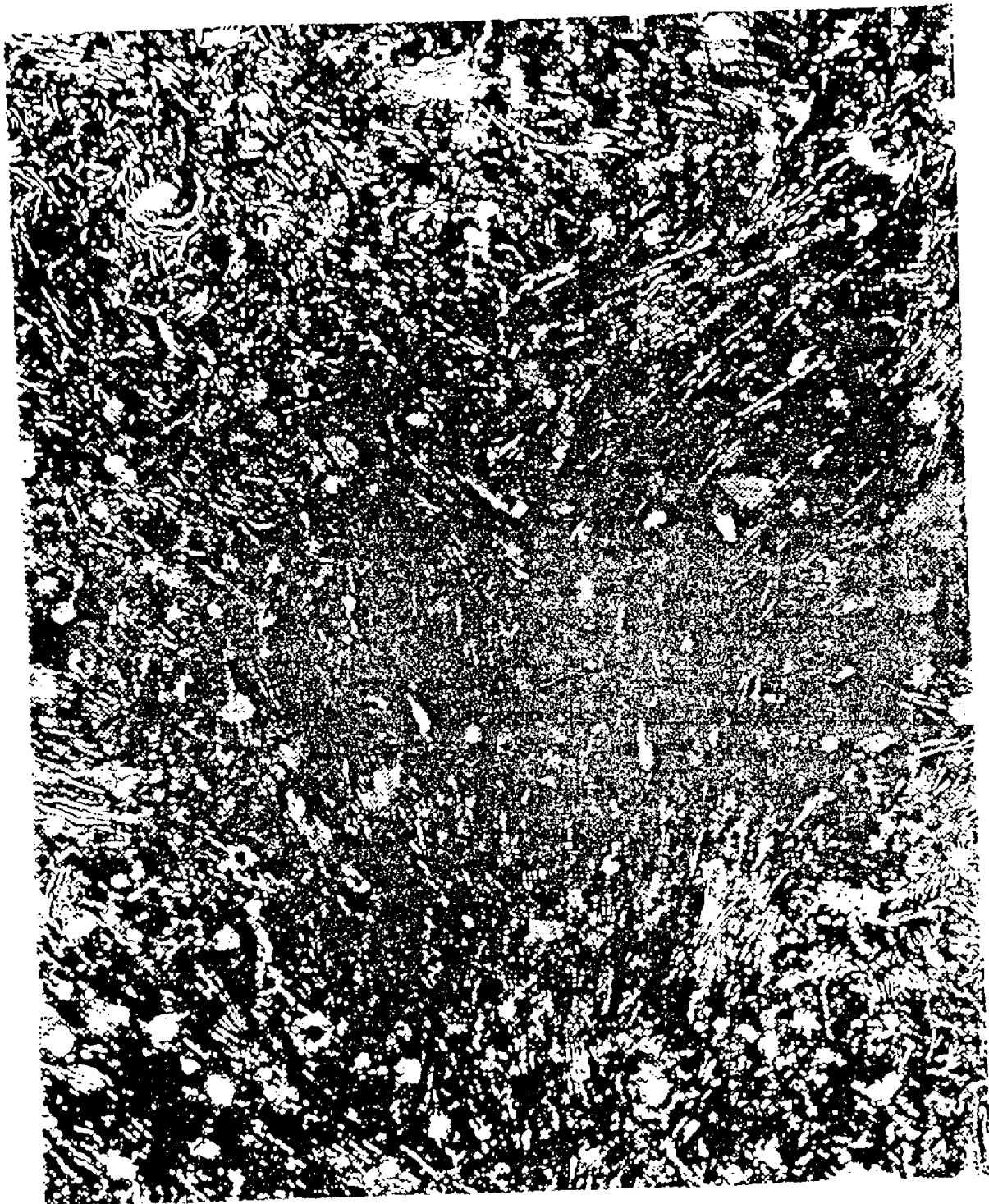
RU 2196152 C2

RU 2196152 C2



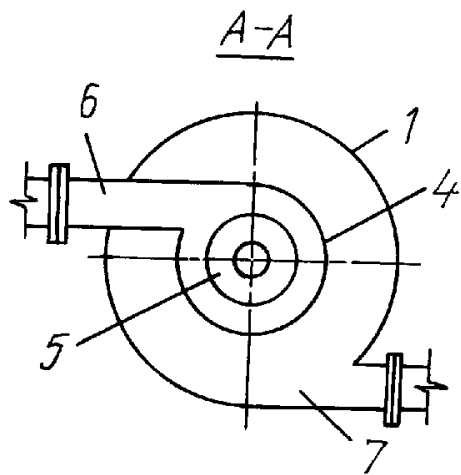
RU ?196152 C2

RU 2196152 C2

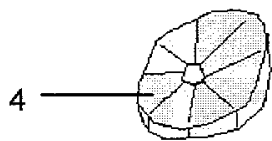


Фиг. 8

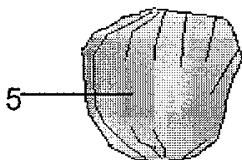
RU 2196152 C2



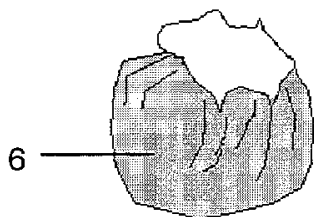
Фиг. 2



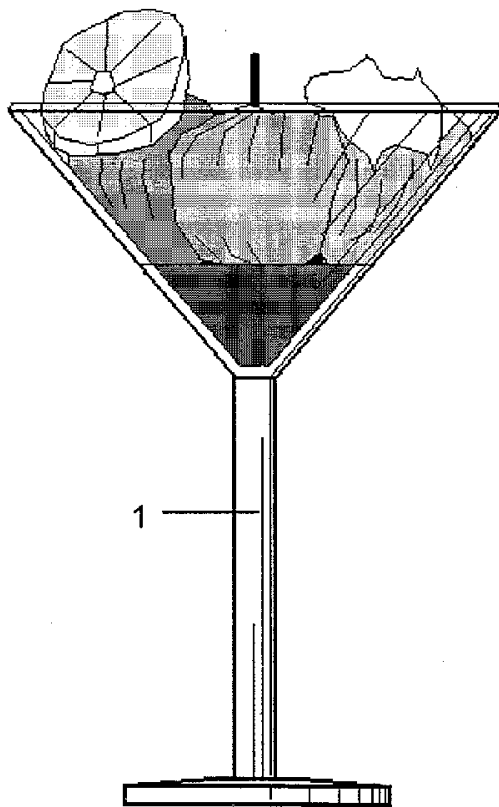
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5