



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 205 756** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 32 B 27/08, 27/20, 27/40**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000112639/04, 07.10.1998
(24) Дата начала действия патента: 07.10.1998
(30) Приоритет: 20.10.1997 DE 19746265.0
(43) Дата публикации заявки: 27.04.2002
(46) Дата публикации: 10.06.2003
(56) Ссылки: Derevent Publications Ltd., London, GB, Class A13, A N 94-337874 XP 002095995 JP 06262714 A, 20.09.1994. EP 0219977 A1, 29.04.1987. EP 0212559 A2, 04.03.1987. WO 95/09200 A1, 06.04.1995. SU 784747 A, 30.11.1980.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 22.05.2000
(86) Заявка РСТ: EP 98/06373 (07.10.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 99/20464 (29.04.1999)
(98) Адрес для переписки: 103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 0004

(71) Заявитель:
БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)
(72) Изобретатель: ВИТТМАНН Дитер (DE),
ЭКЕЛЬ Томас (DE), КЕЛЛЕР Бернд (DE), РАШИЛАС Вольфганг (DE)
(73) Патентообладатель:
БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Квашнин Валерий Павлович

(54) **СЛОИСТЫЙ МАТЕРИАЛ, СОСТОЯЩИЙ ИЗ ПОЛИУРЕТАНА И ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ПОЛЯРНУЮ ДОБАВКУ**

(57)
Изобретение относится к слоистым материалам, состоящим из, по меньшей мере, двух различных полимерных материалов, непосредственно соединенных друг с другом, где А) представляет собой термопластичный полимер или термопластичную смесь

полимеров, содержащую, по меньшей мере, одно полярное соединение, по меньшей мере, одного из металлов 1-5-й главных групп или 1-8-й побочных групп периодической системы в виде чрезвычайно тонкодисперсного порошка, и Б) представляет собой полиуретан. 6 з.п. ф-лы, 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 205 756** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 32 B 27/08, 27/20, 27/40**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000112639/04, 07.10.1998
(24) Effective date for property rights: 07.10.1998
(30) Priority: 20.10.1997 DE 19746265.0
(43) Application published: 27.04.2002
(46) Date of publication: 10.06.2003
(85) Commencement of national phase: 22.05.2000
(86) PCT application:
EP 98/06373 (07.10.1998)
(87) PCT publication:
WO 99/20464 (29.04.1999)
(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 0004

(71) Applicant:
BAJER AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(72) Inventor: VITTMANN Diter (DE),
EhKEL' Tomas (DE), KELLER Bernd
(DE), RAShILAS Vol'fgang (DE)
(73) Proprietor:
BAJER AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(74) Representative:
Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) **LAYERED MATERIAL CONSTITUTED BY POLYURETHANE AND THERMOPLASTIC MATERIAL
CONTAINING INORGANIC POLAR ADDITIVE**

(57) Abstract:
FIELD: polymer materials. SUBSTANCE:
layered materials are constituted by two
different materials directly joined to each
other, (i) one of materials being
thermoplastic polymer or thermoplastic

polymer mixture containing at least one
polar compound, at least one metal from I-V
principal groups or I-VIII secondary groups,
and (ii) the other material being
polyurethane. EFFECT: enlarged assortment of
layered polymer materials. 7 cl, 1 tbl, 3 ex

Объектом данного изобретения являются слоистые материалы, состоящие из, по меньшей мере, двух различных непосредственно соединенных друг с другом полимерных материалов, причем один из материалов представляет собой, по меньшей мере, один термопластичный полимер, который содержит полярное соединение металлов 1-5-й главной группы или 1-8-й побочной группы периодической системы в виде чрезвычайно тонкодисперсного неорганического порошка, и другой материал выполнен из полиуретана.

Известно, что слоистые материалы, выполненные из термопластичного материала и полиуретана, особенно вспененного полиуретана, не обладают достаточной способностью к склеиванию. Поскольку в автомобильной промышленности во все возрастающем количестве могли бы использоваться такие композиционные материалы, прочность склеивания которых выдерживает колебания даже экстремальных температур, но вследствие требований, предъявляемых ко вторичной переработке, могут использоваться очень немногие разные материалы, задача настоящего изобретения заключалась в достаточном улучшении прочности склеивания непосредственно друг с другом соединенных термопластичных материалов и полиуретана.

Эта задача решается слоистыми материалами, которые состоят из, по меньшей мере, двух разных, непосредственно соединенных друг с другом полимерных материалов, где

А) это термопластичный полимер или смесь термопластичных полимеров, которые содержат, по меньшей мере, одно полярное соединение, по меньшей мере, одного металла 1-5-й главной группы или 1-8-й побочной группы периодической системы в виде чрезвычайно тонкодисперсного неорганического порошка и

Б) представляет собой полиуретан.

Исходные вещества для слоистых материалов могут быть получены известным образом. Предпочтительно изготавливать компонент слоистого материала, выполненный из термопластичных полимеров, заводским способом и на него наносить реакционную систему для получения полиуретана, в которой происходит взаимодействие. В зависимости от реакционной способности компонентов реакции для получения полиуретана они могут быть уже предварительно смешаны или смешаны известным образом во время нанесения. Нанесение проводят, предпочтительно, распылением, раклей или каландрованием. Однако возможно также получить слоистые материалы по изобретению соэкструзией известными методами.

В качестве термопластичных материалов пригодны все известные термопласты, предпочтительно, термопластичные полиолефины, поликарбонаты, полиэфиркарбонаты, полиэфирсы, сополимеры стирола, в случае необходимости содержащие каучук привитые (со)полимеры, такие как АБС-полимеры, полиамиды и/или их термопластичные смеси.

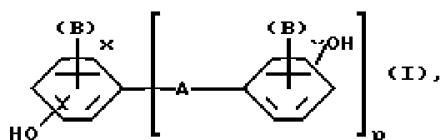
В качестве термопластичного материала А, предпочтительно, пригодны следующие

полимеры:

В соответствии с данным изобретением полиолефинами являются полимеры алифатических ненасыщенных углеводородов, таких как, например, этилен, пропилен, бутилен или изобутилен, которые получают обычными способами, например, радикальной полимеризацией, и имеют средневесовой молекулярный вес M_w (измеренный гелехроматографическим методом) в интервале между 5000 и 3000000. Можно применять как полиолефин высокого давления, так и полиолефин низкого давления. Ненасыщенные углеводороды можно также подвергнуть сополимеризации известным образом с другими винильными мономерами, такими как, например, винилацетат, акриловая кислота или эфир акриловой кислоты, причем доля виниловых мономеров составляет максимально 30 вес.%, предпочтительно до 25 вес.%.

Предпочтительными являются полиэтилен и полипропилен.

Подходящими согласно данному изобретению термопластичными полимерами являются также термопластичные ароматические поликарбонаты, особенно на основе дифенола формулы (I)



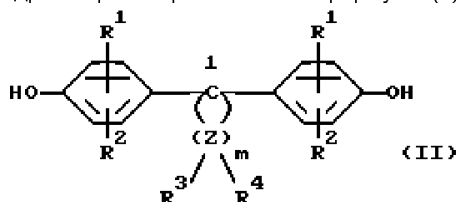
где А обозначает простую связь, алкилен с 1-5 атомами углерода, алкилиден с 2-5 атомами углерода, циклоалкилиден с 5-6 атомами углерода, -S-, -SO₂-, -O-, -CO- или арил с 6-12 атомами углерода, который при необходимости может быть сконденсирован с другими ароматическими циклами, содержащими гетероатомы,

В независимо друг от друга обозначают галоген, предпочтительно хлор, бром, алкил с 1-8 атомами углерода, арил с 6-10 атомами углерода, предпочтительно, фенил, аралкил с 7-12 атомами углерода, предпочтительно, бензил,

Х независимо друг от друга каждый обозначает 0, 1 или 2 и

р обозначает 1 или 0,

или на основе алкилзамещенных дигидроксифенилциклоалканов формулы (II),



где R¹ и R² независимо друг от друга обозначают водород, галоген, предпочтительно хлор или бром, алкил с 1-8 атомами углерода, циклоалкил с 5-6 атомами углерода, арил с 6-10 атомами углерода, предпочтительно фенил, и аралкил с 7-12 атомами углерода, предпочтительно фенилалкил, с 1-4 атомами углерода в алкильной группе, особенно бензил,

m обозначает целое число от 4 до 7, предпочтительно, 4 или 5,

R³ и R⁴, для каждого Z выбираются в отдельности и обозначают независимо друг от друга водород или алкил с 1-6 атомами

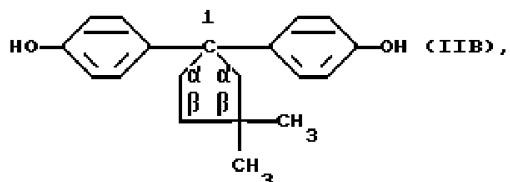
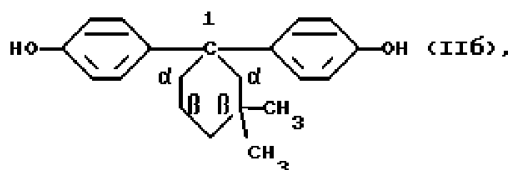
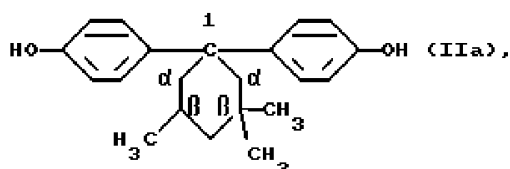
углерода, предпочтительно водород, метил или этил,

и
Z обозначает углерод, при условии, что у, по меньшей мере, одного атома Z R³ и R⁴ одновременно обозначают алкил.

Подходящими дифенолами формулы (I) являются, например, гидрохинон, резорцин, 4,4'-дигидроксифенил, 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан, 2,4-бис-(4-гидроксифенил)-2-метилбутан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-циклогексан, 2,2-бис-(3-хлор-4-гидроксифенил)-пропан, 2,2-бис-(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-пропан

Предпочтительными дифенолами формулы (I) являются 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан, 2,4-бис-(3,5-дихлор-4-гидроксифенил)-пропан и 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-циклогексан.

Предпочтительными дифенолами формулы (II) являются дигидроксифенилциклоалканы с 5 и 6 атомами углерода, образующими кольцо, в циклоалифатическом остатке (m=4 или 5 в формуле (II)), такие как, например, дифенолы формул



из которых особенно предпочтительным является

1,1-бис-(4-гидроксифенил)-3,3,5-триметилциклогексан (формулы (IIa)).

Подходящие согласно изобретению поликарбонаты могут быть получены известным образом разветвленными, а именно, предпочтительно, путем встраивания от 0,05 до 2,0 мол.%, в расчете на сумму использованных дифенолов, трех- или более, чем трехфункциональных соединений, например, соединений с тремя или более фенольными группами, например

флороглуцин,
4,6-диметил-2,4,6-три-(4-гидроксифенил)-гептен-2,

4,6-диметил-2,4,6-три-(4-гидроксифенил)-гептан,

1,3,5-три-(4-гидроксифенил)-бензол,
1,1,1-три-(4-гидроксифенил)-этан,
три-(4-гидроксифенил)-фенилметан,
2,2-бис-(4,4-бис-(4-гидроксифенил)-циклогексил)-пропан,
2,2-бис-(4-гидроксифенил)-изопропил)-фен

ол,
2,6-бис-(2-гидрокси-5'-метилбензил)-4-метилфенол,
2-(4-гидроксифенил)-2-(2,4-дигидроксифенил)-пропан,
эфир
гекса-(4-(4-гидроксифенилизопропил)-фенил)-орто-терефталевой кислоты,
тетра-(4-гидроксифенил)-метан,
тетра-(4-(4-гидроксифенилизопропил)-фенокси)-метан и
1,4-бис-((4',4''-дигидрокситрифенил)-метил)-бензол.

Некоторые из других трехфункциональных соединений представляют собой 2,4-дигидроксibenзойную кислоту, тримезиновую кислоту, цианурхлорид и 3,3-бис-(3-метил-4-гидроксифенил)-2-оксо-2,3-дигидро-индол.

Предпочтительные поликарбонаты кроме гомополикарбоната на основе бисфенола А, представляют собой сополикарбонаты на основе бисфенола А и 2,2-бис-(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-пропана в количестве до 15 мол.% в расчете на сумму дифенолов в молях.

Используемые в качестве компонента А ароматические поликарбонаты могут быть частично заменены ароматическими полиэфиркарбонатами.

Ароматические поликарбонаты и/или ароматические полиэфиркарбонаты, используемые в качестве компонента А, известны из литературы или получают способами, известными из литературы (получение ароматических поликарбонатов см., например, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", изд. Interscience Publishers, 1964, а также акцептованную заявку ФРГ 1495626, выложенную заявку ФРГ 2232877, выложенную заявку ФРГ 2703376, выложенную заявку ФРГ 2714544, выложенную заявку ФРГ 3000610, выложенную заявку ФРГ 3832396; получение ароматических полиэфиркарбонатов, например, выложенную заявку ФРГ 3007934).

Получение ароматических поликарбонатов и/или ароматических полиэфиркарбонатов можно осуществлять, например, при реакции обмена дифенолов с галоидангидридами угольной кислоты, предпочтительно, фосгеном, и/или с дигалоидангидридами ароматических дикарбоновых кислот, предпочтительно, галоидангидридами бензолдикарбоновых кислот, на границе раздела фаз, при необходимости, с использованием обрывателей цепи и, при необходимости, с использованием трехфункциональных разветвителей цепи или разветвителей цепи с большей функциональностью.

Кроме того, в качестве термопластичного материала пригодны сополимеры стирола с одним или, по меньшей мере, двумя этиленненасыщенными мономерами (виниловыми мономерами), такие как, например, сополимеры стирола, альфа-метилстирола, замещенных в ядре стиролов, акрилонитрила, метакрилонитрила, метилметакрилата, ангидрида малеиновой кислоты, N-замещенного малеинида и алкилового эфира (мет)акриловой кислоты с 1-18 атомами углерода.

Сополимеры являются смолоподобными,

термопластичными и не содержащими каучука.

Предпочтительные сополимеры стирола представляют собой сополимеры, по меньшей мере, одного мономера из группы, состоящей из стирола, альфа-метилстирола и/или замещенного в ядре стирола, с, по меньшей мере, одним мономером из группы, состоящей из акрилонитрила, метакрилонитрила, метилметакрилата, ангидрида малеиновой кислоты и/или N-замещенного малеинида.

Особенно предпочтительным в термопластичном сополимере является весовое соотношение 60-100 вес.% стирольных мономеров и 40-0 вес.% других винильных мономеров.

Особенно предпочтительными сополимерами являются сополимеры стирола с акрилонитрилом и, при необходимости, с метилметакрилатом, сополимеры альфа-метилстирола с акрилонитрилом и, при необходимости, с метилметакрилатом или сополимеры стирола и альфа-метилстирола с акрилонитрилом и, при необходимости, с метилметакрилатом.

Такие (со)полимеры известны и могут быть получены путем радикальной полимеризации, и особенно путем эмульсионной, суспензионной, растворной или блочной полимеризации. Соплимеры, предпочтительно, имеют молекулярный вес M_w (средневесовой, измеренный методом светорассеяния или седиментации) между 15000 и 200000.

Особенно предпочтительными являются также статистические (со)полимеры стирола и ангидрида малеиновой кислоты, которые могут быть получены, предпочтительно, путем непрерывной блочной или растворной полимеризации при неполном превращении соответствующих мономеров.

Доли обоих компонентов в подходящих по изобретению статистических сополимерах стирола с ангидридом малеиновой кислоты могут изменяться в широких пределах. Предпочтительное содержание ангидрида малеиновой кислоты составляет 5-25 вес.%.
Вместо стирола полимеры могут также содержать замещенные в ядре стиролы, такие как п-метилстирол, 2,4-диметилстирол и другие замещенные стиролы, такие как альфа-метилстирол.

Молекулярные веса (среднечисловые M_n) сополимеров стирола с ангидридом малеиновой кислоты могут изменяться в широких пределах. Предпочтителен интервал от 60000 до 200000. Для этих продуктов предпочтительной является характеристическая вязкость от 0,3 до 0,9 (измерена в диметилформамиде при 25°C, см. Hoffmann, Kromer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, стр. 316 и след.).

Подходящими в качестве термопластичных материалов являются также привитые (со)полимеры. Они включают привитые (со)полимеры со свойствами эластичного каучука, которые могут быть получены в основном из, по меньшей мере, двух следующих мономеров:

хлоропрен, бутадиен-1,3, изопрен, стирол, акрилонитрил, этилен, пропилен, винилацетат и эфир (мет)акриловой кислоты с 1-18 атомами углерода в спиртовом компоненте; полимеры, которые описаны, например, в

"Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), том 14/1, изд. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, стр. 393-406 и в C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", изд. Appl. Science Publishers, London, 1977. Предпочтительные привитые полимеры являются частично сшитыми и характеризуются содержанием геля, превышающим 20 вес. %, предпочтительно, более 40 вес.%, особенно предпочтительно, более 60 вес.%.
Предпочтительные привитые (со)полимеры охватывают привитые (со)полимеры на основе:

В. 5-95, предпочтительно, 30-80 вес.ч. смеси, состоящей из

В. 1.1 50-99 вес.ч. стирола, альфа-метилстирола, замещенных в ядре галогеном или метилом стиролов, метилметакрилата или смесей этих мономеров и

В. 1.2 1-50 вес.ч. акрилонитрила, метакрилонитрила, метилметакрилата, ангидрида малеиновой кислоты, N-замещенных C_1 - C_4 -алкилом или фенилом малеинимидов или смесей этих соединений,

В. 2 5-95, предпочтительно, 20-70 вес.ч. полимера на основе диена и/или алкилакрилата с температурой стеклования $<10^\circ\text{C}$, предпочтительно $<-10^\circ\text{C}$.

Предпочтительными привитыми (со)полимерами являются, например, сополимеры стирола и/или акрилонитрила, и/или алкилового эфира (мет)акриловой кислоты, привитых на основную цепь В.2, такую как полибутадиен, сополимер бутадиена со стиролом и акрилатные каучуки; а именно сополимеры, которые описаны в выложенной заявке ФРГ 1694173 (= патент США 3564077); сополимеры алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот, винилацетата, акрилонитрила, стирола и/или алкилстиролов, привитых на полибутадиен, (со)полимеры бутадиена со стиролом или бутадиена с акрилонитрилом, полиизобутилен или полиизопрен, такие как, например, описанные в выложенной заявке ФРГ 2348377 (= патент США 3919353).

Особенно предпочтительными полимерами являются, например, АБС-сополимеры, такие как, например, описанные в выложенной заявке ФРГ 2035390 (= патент США 3644574) или в выложенной заявке ФРГ 2248242 (= патент Великобритании 1409275).

Особенно предпочтительные привитые (со)полимеры получают по реакции привитой полимеризации:

α 10-70, предпочтительно, 15-50, особенно предпочтительно, 20-40 вес.%, в расчете на привитой сополимер, по меньшей мере, одного эфира (мет)акриловой кислоты или 10-70, предпочтительно, 15-50, особенно предпочтительно, 20-40 вес.% смеси, состоящей из 10-50, предпочтительно, 20-35 вес. %, в расчете на смесь, акрилонитрила или эфира (мет)акриловой кислоты и 50-90, предпочтительно, 65-80 вес.%, в расчете на смесь, стирола в качестве прививаемого компонента В.1 на основную цепь В.2, состоящую из

β 30-90, предпочтительно, 50-85, особенно предпочтительно, 60-80 вес.%, в расчете на привитой сополимер, полибутадиена с, по меньшей мере, 50 вес.%,

в расчете на β , звеньев бутадиена, причем содержание геля в основной цепи β привитого полимера составляет, по меньшей мере, 70 вес.% (измерено в толуоле), степень прививки G равна 0,15-0,55 и средний диаметр частиц d_{50} привитого полимера B.2 составляет 0,05-2 мкм, предпочтительно, 0,1-0,6 мкм.

Эфиры (мет)акриловой кислоты являются эфирами акриловой кислоты или метакриловой кислоты и одноатомного спирта с 1-18 атомами углерода. Особенно предпочтительными являются метиловый эфир метакриловой кислоты, этиловый эфир метакриловой кислоты и пропиловый эфир метакриловой кислоты, н-бутилакрилат, трет.-бутилакрилат и трет.-бутилметакрилат. Основная цепь β , на которую осуществляется прививка, кроме звеньев бутадиена, может содержать до 50 вес. %, в расчете на β , звеньев других этиленненасыщенных мономеров, таких как стирол, акрилонитрил, эфиры акриловой или метакриловой кислоты, содержащие 1-4 атома углерода в спиртовом компоненте (такие как метилакрилат, этилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат), виниловые сложные эфиры и/или виниловые простые эфиры. Предпочтительно, чтобы основная цепь β , на которую осуществляется прививка, состояла из чистого полибутадиена.

Так как известно, что в процессе привитой сополимеризации прививаемые мономеры, безусловно, неполностью прививаются на основную полимерную цепь, согласно изобретению под привитыми (со)полимерами понимаются также такие продукты, которые получаются полимеризацией прививаемого мономера в присутствии основного полимера, на который осуществляется прививка.

Степень прививки G обозначает весовое отношение привитых на основную полимерную цепь мономеров и является безразмерной величиной.

Средний размер частиц d_{50} представляет собой величину диаметра, выше и ниже которой, смотря по обстоятельствам, лежит 50 вес.% частиц. Его можно определить методом ультрацентрифугирования (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

Особенно предпочтительными полимерами являются, например, привитые полимеры на основе

τ 20-90 вес.%, в расчете на привитой полимер, акрилатного каучука с температурой стеклования $<-20^{\circ}\text{C}$ в качестве основной полимерной цепи B.2 и

δ 10-80 вес. %, в расчете на привитой полимер, по меньшей мере, одного полимеризующегося этиленненасыщенного мономера.

Акрилатные каучуки τ , входящие в состав привитого полимера, представляют собой, предпочтительно, полимеры на основе алкиловых эфиров акриловой кислоты, при необходимости, с другими полимеризующимися этиленненасыщенными мономерами в количестве до 40 вес.%, в расчете на τ . К предпочтительным полимеризующимся эфирам акриловой кислоты относятся C_1 - C_8 -алкиловые эфиры, например, метиловый, этиловый, бутиловый, н-октиловый и 2-этилгексильный эфиры;

галоидалкиловые эфиры, предпочтительно, галоид- C_1 - C_8 -алкиловые эфиры, такие как хлорэтилакрилат, а также смеси этих мономеров.

Для сшивки можно осуществлять сополимеризацию мономеров с более чем одной двойной связью, участвующей в полимеризации. Предпочтительными примерами сшивающих мономеров являются эфиры ненасыщенных монокарбоновых кислот с 3-8 атомами углерода и ненасыщенных одноатомных спиртов с 3-12 атомами углерода или ненасыщенных полиолов с 2-4 гидроксильными группами и 2-20 атомами углерода, таких как, например, этиленгликольдиметилакрилат, аллилметакрилат; полиненасыщенные гетероциклические соединения, такие как ди- и тривинилбензолы; а также триаллилфосфат и диаллилфталат.

Предпочтительно сшивающими мономерами являются аллилметакрилат, этиленгликольдиметилакрилат, диаллилфталат и гетероциклические соединения, которые содержат, по меньшей мере, 3 этиленненасыщенные группы.

Особенно предпочтительными сшивающими мономерами являются циклические мономеры триаллилцианурат, триаллилизоцианурат, тривинилцианурат, триакрилоилгексагидро-s-триазин, триаллилбензол.

Количество сшивающих мономеров составляет, предпочтительно, 0,02-5, особенно предпочтительно, 0,05-2 вес.% в расчете на основную полимерную цепь τ .

В случае циклических сшивающих мономеров с, по меньшей мере, 3 этиленненасыщенными группами, предпочтительно, чтобы их количество ограничивалось величиной до 1 вес.% в расчете на основную полимерную цепь τ .

Предпочтительные "другие" полимеризующиеся этиленненасыщенные мономеры, которые, помимо эфиров акриловой кислоты, при необходимости, могут служить для получения основного полимера τ , представляют собой, например, акрилонитрил, стирол, альфа-метилстирол, акриламид, винил- C_1 - C_6 -алкиловый эфир, метилметакрилат, бутадиен.

Предпочтительными акрилатными каучуками, служащими в качестве основных полимеров τ , на которые осуществляют прививку, являются эмульсионные полимеры, количество которых составляет, по меньшей мере, 60 вес.%.
50

Другими подходящими для прививки основными полимерами B.2 являются силиконовые каучуки с участками, активными для прививки, такие как описанные в выложенных заявках ФРГ 3704657, 3704655, 3631540 и 3631539. Содержание геля в основном полимере B.2, на который осуществляется прививка, определяют при 25°C в диметилформамиде (M. Hoffmann, H. Kromer, R. Kuhn, Polymeranalytik I и II, изд. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977).
55

Привитые сополимеры могут быть получены известными способами, как например, блочной, суспензионной, эмульсионной или блочно-суспензионной полимеризацией. Кроме того, в качестве термопластичного материала для слоистых
60

материалов по изобретению подходящими являются термопластичные полиэфиры.

В качестве полиэфиров могут быть использованы продукты реакции ароматических дикарбоновых кислот или их реакционноспособных производных, например, диметиловых эфиров или ангидридов, и алифатических, циклоалифатических или ариалифатических диолов и смеси таких продуктов реакции.

Предпочтительные полиалкилентеревфталаты можно получить известными методами из терефталевой кислоты или ее реакционноспособных производных и алифатических и циклоалифатических диолов с 2-10 атомами углерода (Kunststoff-Handbuch), т. VIII, стр. 695 и след. стр., изд. Carl Hanser Verlag, München, 1973).

Предпочтительные полиалкилентеревфталаты содержат 80-100, предпочтительно, 90-100 мол.%, в расчете на дикарбоновые кислоты, остатков терефталевой кислоты и 80-100, предпочтительно, 90-100 мол.%, в расчете на диольные компоненты, остатков этиленгликоля и/или бутандиола-1,4. Кроме эфиров терефталевой кислоты пригодными являются эфиры других ароматических дикарбоновых кислот с 8-14 атомами углерода или алифатических дикарбоновых кислот с 4-12 атомами углерода, как например, фталевой кислоты, изофталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, адипиновой, себаценовой, азелаиновой или циклогександиуксусной кислоты, или их смесей. Кроме этиленгликоля и/или бутандиола-1,4, пригодными являются другие алифатические диолы с 3-12 атомами углерода, как например, пентандиол-1,5, гександиол-1,6, циклогександиметанол-1,4, 3-метилпентандиол-1,3 и 3-метил-пентандиол-1,6, 2-этилгександиол-1,3, 2,2-диэтилпропандиол-1,3, гександиол-2,5, 1,4-ди-(β-гидроксизетоксифенил)-пропан, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметил-циклобутан, 2,2-бис-(3-β-гидроксизетоксифенил)пропан и 2,2-бис-(4-гидрокси-пропоксифенил)-пропан (выложенные заявки ФРГ 2407647, 2407776, 2715932) или их смеси.

Полиэфиры, особенно полиалкилентеревфталаты, могут быть получены разветвленными путем встраивания относительно небольших количеств трех- или четырехатомных спиртов или трех- или четырехосновных карбоновых кислот, как например, описано в выложенной заявке ФРГ 1900270 и патенте США 3692744. Примерами предпочтительных разветвителей служат тримезиновая кислота, тримеллитовая кислота, триметилполетан и триметилпропан и пентаэритрит. Целесообразно применять не более 1 мол.% разветвителей в расчете на кислотные компоненты.

Особенно предпочтительными являются полиалкилентеревфталаты, которые получены из терефталевой кислоты или ее реакционноспособных производных, например, ее диалкиловых эфиров, и этандиола и/или бутандиола-1,4 (полиэтилентеревфталат и полибутилентеревфталат), а также их смеси.

Предпочтительными

полиалкилентеревфталатами являются также сополиэфиры, которые получены из, по меньшей мере, двух вышеупомянутых диолов; особенно предпочтительными сополиэфирами являются поли(этиленгликоль/бутандиол-

1,4) терефталаты. Остатки различных диолов в сополиэфирах могут содержаться в виде блоков или располагаться статистически.

В общем полиэфиры имеют характеристическую вязкость от 0,4 до 1,4 дл/г, предпочтительно 0,5-1,3 дл/г, особенно предпочтительно 0,6-1,2 дл/г, измеренную в смеси фенол/о-дихлорбензол (1:1 вес.ч.) при 25°C.

В качестве термопластичных полиамидов для слоистых материалов по изобретению могут применяться полиамид 66 (полигексаметиленадипамид) или полиамиды из циклических лактамов с 6-12 атомами углерода, предпочтительно, на основе лауринлактама и, особенно предпочтительно, ε-капролактама = полиамид 6 (поликапролактама) или сополиамид с основными компонентами 6 или 66 или смеси, основным компонентом которых являются вышеупомянутые полиамиды.

Предпочтительным является полиамид 6, полученный путем активированной анионной полимеризации, или сополиамид, содержащий в качестве основного компонента поликапролактама, полученный путем активированной анионной полимеризации.

Активированная анионная полимеризация лактамов с получением полиамидов в техническом масштабе проводится таким образом, что получают, с одной стороны, раствор катализатора в лактаме, при необходимости, с модификатором ударной вязкости и, с другой стороны, раствор активатора в лактаме, причем обычно оба раствора соединяют так, что совместное их введение в равном соотношении обеспечивает желательный состав. Это, однако, не является необходимым. Можно также выбрать другие методы получения состава, например, дозировать концентрированный расплав активатора, а также расплав катализатора в расплав лактама. Другие добавки в зависимости от совместимости можно вводить в расплавы активатора, катализатора или, при необходимости, в расплав лактама.

Полимеризация протекает при перемешивании отдельных растворов, составляющих общую рецептуру, при 80-200 °C, предпочтительно, 100-140°C.

Катализатором является лактамат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно, в виде раствора в лактаме, особенно предпочтителен капролактама натрия в ε-капролактаме.

Активатором в целях настоящего изобретения могут быть N-ациллактамы или хлорангидриды кислот или, предпочтительно, алифатические изоцианаты, особенно предпочтительно, олигомеры гексаметилендиизоцианата. В качестве активатора могут служить как чистое вещество, так и, предпочтительно, его раствор, например, в N-метилпирролидоне.

В качестве термопластичного материала А особенно предпочтительно применять смеси из, по меньшей мере

1-99, предпочтительно 10-90, особенно предпочтительно 20-80 вес.ч., по меньшей мере, одного из вышеупомянутых поликарбонатов,

0-50, предпочтительно, 1-50, особенно предпочтительно 2-30, наиболее предпочтительно 8-25 вес.ч., по меньшей мере, одного из вышеупомянутых сополимеров стирола

и

1-99, предпочтительно 7-80, особенно предпочтительно 10-70 вес.ч. одного или нескольких вышеупомянутых привитых полимеров.

Тонкодисперсные неорганические соединения (порошки) состоят из соединений одного или нескольких металлов 1-5-й главной группы или 1-8-й побочной группы периодической системы Менделеева, предпочтительно, 2-5-й главной группы или 4-8-й побочной группы, особенно предпочтительно, 3-5-й главной группы или 4-8-й побочной группы с, по меньшей мере, одним элементом, выбранным из группы, состоящей из кислорода, серы, бора, фосфора, углерода, азота, водорода и кремния.

Предпочтительными соединениями являются, например, оксиды, гидроокиси, водосодержащие оксиды, сульфаты, сульфиты, сульфиды, карбонаты, карбиды, нитраты, нитриты, нитриды, бораты, силикаты, фосфаты, гидриды, фосфиты или фосфонаты.

Предпочтительными тонкодисперсными неорганическими соединениями являются, например, нитрид титана, двуокись титана, двуокись олова, карбид вольфрама, окись цинка, двуокись алюминия, оксигидроксид алюминия, оксид циркония, двуокись сурьмы, двуокись кремния, оксиды железа, сульфат натрия, сульфат бария, оксиды ванадия, борат цинка, силикаты, как например, силикаты алюминия, силикаты магния, одно-, двух-, трехразмерные силикаты. Применяются также смеси и легированные соединения. Далее, для того, чтобы достичь лучшей совместимости с матрицей, эти наночастицы могут быть модифицированы на поверхности органическими молекулами. Таким образом можно получать гидрофобные или гидрофильные органические поверхности.

Средний диаметр частиц меньше или равен 200 нм, предпочтительно меньше или равен 150 нм, особенно предпочтительно равен 1-100 нм, наиболее предпочтительно равен 1-70 нм.

Величина частиц и диаметр частиц всегда обозначают средний диаметр частиц d_{50} , определяемый методом ультрацентрифугирования по W. Scholtan et al. Kolloid-Z und Z. Polymere 250 (1972), стр. 782-796.

Неорганические соединения могут быть в виде порошков, паст, зольей, дисперсий или суспензий. Можно получать порошки осаждением из дисперсий, зольей и суспензий.

Порошки можно вводить в термопластичные полимеры обычными способами, например, непосредственной пластификацией или экструзией компонентов формовочной массы и чрезвычайно тонкодисперсных неорганических порошков. Предпочтительными способами являются получение маточной смеси, например, из

добавок, мономеров, растворителей или термопластичных полимеров А, соосаждение дисперсий компонента А с дисперсиями, суспензиями, пастами или зольями чрезвычайно тонкодисперсных неорганических материалов.

Формовочные массы по данному изобретению могут содержать, по меньшей мере, одну из обычных добавок, таких как смазки и внутренние смазки, зародышеобразователи, антистатики, стабилизаторы, а также красители и пигменты.

Неорганический порошок вводят в термопласты в количествах 0,5-50, предпочтительно, 1-25, наиболее предпочтительно, 3-15 вес.% в расчете на термопластичный материал А.

Согласно изобретению можно получать термопластичные, вспененные или монолитные материалы из полиуретана или, предпочтительно, многослойные формованные изделия.

Применяющиеся согласно изобретению полиуретаны, или полиуретанмочевины, или полимочевины получают при взаимодействии полиизоцианатов с содержащими активный атом водорода полифункциональными соединениями, предпочтительно, полиолами.

В качестве полиизоцианатов применяются преимущественно полиизоцианаты, известные и обычно используемые в химии полиуретанов. При этом имеются в виду прежде всего полиизоцианаты на основе ароматических соединений, например, таких как 2,4-толуилендиизоцианата, его технические смеси с 2,6-толуилендиизоцианатом, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, его смеси с соответствующими 2,4'- и 2,2'-изомерами, смеси полиизоцианатов ряда дифенилметана, которые можно получать фосгенированием анилин/формальдегидных конденсатов известным способом, продукты модификации этих технических полиизоцианатов, содержащие биуретные или изоцианатные группы и, прежде всего, NCO-форполимеры, известные из вышеуказанной области, на основе этих технических полиизоцианатов с одной стороны, и упомянутых в качестве примеров далее при описании компонентов Б, простых полиолов, и/или полиэфирполиолов, и/или сложных полиэфирполиолов, с другой стороны, равно как и любые смеси подобных изоцианатов, если они достаточно устойчивы при хранении.

Среди более высокомолекулярных модифицированных полиизоцианатов особенный интерес представляют известные из химии полиуретанов форполимеры с концевыми изоцианатными группами с молекулярным весом в интервале 400-10000, предпочтительно 600-8000 и особенно предпочтительно 800-5000. Эти соединения получают известным способом при действии избыточных количеств простых полиизоцианатов, упомянутых в качестве примеров в вышеназванной области, с органическими соединениями, содержащими, по меньшей мере, двойной избыток реакционноспособных групп по отношению к изоцианатным группам, в особенности с органическими полигидроксисодержащими соединениями.

Таковыми пригодными

полигидроксисодержащими соединениями являются как простые многоатомные спирты с молекулярным весом в интервале 82-599, предпочтительно 62-200, так и, например, этиленгликоль, триметилпропан, пропандиол-1,2 или бутандиол-1,4 или бутандиол-2,3, однако, особенно высокомолекулярные простые полиэфирполиолы и/или сложные полиэфирполиолы, известные из уровня техники (химии полиуретанов), с молекулярными весами 600-8000, преимущественно 800-4000, которые имеют две, обычно 2-8, преимущественно 2-4 первичные и/или вторичные гидроксильные группы. Само собой разумеется, что можно также использовать такие NCO-форполимеры, которые, например, получают из низкомолекулярных полиизоцианатов, например, известных в вышеуказанной области и менее предпочтительных соединений с реакционноспособными группами по отношению к изоцианатным группам, таких как, например, полиизоэфирполиолы, гидроксилсодержащие полиацетали, полигидроксиполикарбонаты, гидроксилсодержащие полиэфирамиды или гидроксилсодержащие сополимеры олефин-ненасыщенных соединений.

Пригодными для получения NCO-форполимеров соединениями, содержащими группы, реакционноспособные по отношению к изоцианатным группам, особенно, гидроксильные группы, являются, например, соединения, описанные в качестве примера в патенте США 4218543, кол. 7, строка 29 до кол. 9, строка 25. При получении NCO-форполимеров эти соединения с группами, реакционноспособными по отношению к изоцианатным, реагируют с простыми полиизоцианатами, подобными, например, вышеуказанным, при наличии избытка изоцианатных групп. В NCO-форполимерах общее содержание изоцианатных групп составляет 10-25, предпочтительно 15-22 вес.%. Отсюда уже следует, что в рамках данного изобретения под "NCO-форполимерами" или "форполимерами с концевыми изоцианатными группами" надо понимать как продукты превращения, так и их смеси с избытком непрореагировавших исходных полиизоцианатов, которые часто называют "полуфорполимерами".

Далее, пригодны сложные полиэфирполиолы, которые получают реакцией низкомолекулярных спиртов с многоосновными карбоновыми кислотами, такими как адипиновая кислота, фталевая кислота, гексагидрофталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота или ангидридами этих кислот известным способом, если вязкость компонентов с активным атомом водорода не слишком велика. Предпочтительным полиолом, содержащим сложноеэфирную группу, является касторовое масло. Наряду с этим пригодны также композиции с касторовым маслом, которые можно получать при растворении полимеров, например, полимеров, полученных из альдегидов и кетонов, равно как и модификации касторового масла и полиолы на основе других природных масел.

Также пригодны такие более высокомолекулярные простые полигидроксиполиэфирполиолы, в которых высокомолекулярные полиаддукты, или поликонденсаты, или полимеры находятся в виде тонкой дисперсии, или в растворенном виде, или в привитом виде. Подобные модифицированные полигидроксилсодержащие соединения получают, например, когда проводят реакции полиприсоединения (например, взаимодействие между полиизоцианатами и соединениями с аминогруппой) или поликонденсации (например, между формальдегидом и фенолами и/или аминами) in situ в гидроксилсодержащих соединениях. Подобные соединения описаны, например, в акцептованных заявках ФРГ 1168075 и 1280142, а также в акцептованных заявках ФРГ 2324134, 2423984, 2512385, 2513815, 2550796, 2550797, 2550833, 2550882, 2633293 и 2639254. Можно также, согласно патенту США 3869413 или акцептованной заявке ФРГ 2550860, смешивать готовую водную дисперсию полимера с полигидроксисоединением и затем удалить из смеси воду.

Также пригодны для получения полиуретанов полигидроксильные соединения, модифицированные винильными полимерами, такие например, которые получают полимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии простых полиэфиров (патенты США 3383351, 3304273, 3523093, 3110695; акцептованная заявка ФРГ 1152536) или поликарбонатполиолов (патент ФРГ 1769795; патент США 3637909). При применении простых полиэфирполиолов, которые согласно акцептованным заявкам ФРГ 2442101, 2844922 и 2646141, модифицируют привитой полимеризацией с виниловыми эфирами фосфоновой кислоты, равно как и, при необходимости, с (мет)акрилонитрилом, (мет)акриламидом или гидроксилсодержащими эфирами (мет)акриловой кислоты, получают чрезвычайно трудно воспламеняющиеся полимеры.

Примеры вышеуказанных соединений, применяемых в качестве соединений с активным атомом водорода, описаны, например, в High Polymers, том XVI, "Polyurethanes Chemistry and Technology", составители Saunders-Frisch, изд. Interscience Publishers, New York, London, том I, 1982, стр. 32-42 и стр. 44-54 и том II, 1984, стр. 5-6 и стр. 198-199, а также в Kunststoff-Handbuch, том VII, изд. Carl Hanser Verlag, Munchen, 1983, например, на стр. 45-61.

Само собой разумеется, что также можно использовать смеси перечисленных соединений.

Среднее число неконцевых гидроксильных групп и неконцевых функциональных групп компонентов с активным атомом водорода прежде всего ограничивается возрастающей хрупкостью получающихся полиуретанов. Принципиальным для специалиста является знать возможности влияния на физические свойства полиуретанов, так чтобы NCO-компоненты, алифатические диолы и полиолы могли хорошо сочетаться друг с другом. Можно использовать все известные вспомогательные вещества и добавки, такие

как, например, смазки, порофторы, наполнители, катализаторы и антипирены.

В случае, когда надо получить вспененные материалы, можно реакционную смесь известным способом перенести в форму. В форме пенообразующая реакционная смесь вспенивается и образует формованное изделие. При этом вспенивание в форме можно проводить таким образом, что на поверхности формованного изделия будет видна ячеистая структура. Но вспенивание можно также проводить таким образом, чтобы формованное изделие имело плотную поверхностную пленку и ячеистую сердцевину. (Интегральный пенопласт). Пенополиуретаны можно также получать в виде блок-пенопластов.

Предпочтительно получать также слоистые материалы сэндвич-конструкции на основе полиуретана. Причем, это можно выполнять как методом заливки, так и методом обкладки. Как способ заливки, так и способ обкладки сами по себе известны. При способе заливки заранее готовят две половины оболочки (например, полимерные защитные покрытия), вставляют в форму и полое пространство между оболочками заполняют пенополиуретаном. По методу обкладки сердцевину из пенополиуретана помещают в форму и затем обкладывают каким-либо соответствующим покрытием, например, вышеназванными термопластами. При получении слоистых материалов сэндвич-конструкции метод обкладки предпочтителен.

Термопластичные полиуретаны по данному изобретению представляют собой продукты реакции диизоцианатов, полностью или преимущественно алифатических сложных и/или простых олиго и/или полиэфиров, а также одного или нескольких удлинителей цепи. Эти термопластичные полиуретаны являются по существу линейными и при переработке проявляют термопластичные свойства.

Термопластичные полиуретаны либо известны, либо их можно получить известными способами (см., например, патент США 3214411, J.H. Saunders and K.C. Frisch "Polyurethanes, Chemistry and Technology", том II, стр. 299-451, изд. Interscience Publishers, New York, 1964, и Mobay Chemical Corporation "A Processing Handbook for Texin Urethane Elastoplastic Materials", Pittsburg, PA).

Исходными веществами для получения сложных олигоэфиров и полиэфиров являются, например, адипиновая кислота, янтарная кислота, субериновая кислота, себациновая кислота, щавелевая кислота, метиладипиновая кислота, глутаровая кислота, пимелиновая кислота, азелаиновая кислота, фталевая кислота, терефталевая кислота и изофталевая кислота.

При этом предпочтительной является адипиновая кислота.

В качестве гликолей для получения сложных олигоэфиров и полиэфиров рассматриваются, например, этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропиленгликоль, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 2,4-бутандиол, гександиол, бис-гидроксиметил-циклогексан, диэтиленгликоль и

2,2-диметилпропиленгликоль. Кроме того, можно вместе с гликолями применять небольшие количества, до 1 мол.%, трех- или

более чем трехатомных спиртов, например, триметилпропана, глицерина, гексантиола и т.д.

Получающиеся сложные гидроксиолиго- или полиэфиры имеют молекулярный вес, по меньшей мере, 600, гидроксильное число, примерно, 25-190, предпочтительно, примерно, 40-150, кислотное число, примерно, 0,5-2 и содержание воды, примерно, 0,01-0,2%.

Сложные олигоэфиры или полиэфиры также представляют собой олигомерные или полимерные лактоны, как например, олигокапролактон или поликапролактон, и алифатические поликарбонаты, как например, полибутандиол-(1,4)-карбонат или полигександиол-(1,6)-карбонат.

Наиболее подходящий олигомерный остаток, который можно применять в качестве исходного для термопластичных полиуретанов, получают из адипиновой кислоты и гликоля, содержащего, по меньшей мере, одну первичную гидроксильную группу. Конденсацию заканчивают, когда кислотное число достигнет 10, преимущественно, около 0,5-2. Выделяющуюся во время реакции воду отделяют одновременно или после реакции, так что конечное содержание воды составляет, примерно, 0,01-0,05%, предпочтительно, 0,01-0,02%.

Простые олиго- или полиэфиры для получения термопластичных полиуретанов, применяемые для получения компонента Б, представляют собой, например, простые олиго- и полиэфиры на основе тетраметилэтиленгликоля, пропиленгликоля и этиленгликоля.

Полиацетали также рассматриваются и применяются как простые полиэфиры.

Простые олигоэфиры или полиэфиры должны иметь средние молекулярные веса n (среднечисленные, определяемые по гидроксильному числу продукта) 600-2000, предпочтительно, 1000-2000.

В качестве органического диизоцианата для получения полиуретанов, применяемых в качестве компонента Б, преимущественно используется 4,4'-дифенилметандиизоцианат. Он должен содержать не менее 5% 2,4'-дифенилметандиизоцианата и менее 2% димеров дифенилметандиизоцианата.

Желательно далее, чтобы кислотность, в расчете на HC1 , составляла, примерно, 0,005-0,2%. Кислотность, в расчете на HC1 , определяют экстракцией хлорида из изоцианата горячим водным раствором метанола или гидролизом водой с выделением хлоридов и титрованием экстрактов стандартным раствором нитрата серебра с целью определения концентрации имеющихся ионов хлора.

Можно также применять другие диизоцианаты для получения термопластичных полиуретанов, используемых в качестве компонента Б, например, этилен-, этилиден-, пропилен-, бутилен-, циклопентил-1,3-, циклогексил-1,4-, циклогексил-1,2-диизоцианаты, 2,4-толуилен-, 2,6-толуилен-, p -фенилен-, m -фенилен-, ксилен-, 1,4-нафтилен-, 1,5-нафтилен-, 4,4'-дифенилен-диизоцианаты, 2,2-дифенилпропан-4,4'-диизоцианат, азобензол-4,4'-диизоцианат, дифенилсульфон-4,4'-диизоцианат,

дихлоргексаметилендиизоцианат, пентаметилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, 1-хлорбензол-2,4-диизоцианат, фурфурилдиизоцианат, дициклогексилметандиизоцианат, изофорондиизоцианат, дифенилметандиизоцианат и бис-(изоцианатофенил)-овый эфир этиленгликоля, бутандиола и т.д.

В качестве удлинителей цепи можно применять бифункциональные соединения, содержащие активный водород, реакционноспособный по отношению к изоцианатам, например, диолы, гидроксикарбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты, диамины и аминоспирты и воду. В качестве таковых следует назвать, например, этилен-, пропилен-, бутиленгликоль, 1,4-бутандиол, бутандиол, бутиндиол, ксилленгликоль, амиленгликоль, 1,4-фенилен-бис-β-гидроксиэтиловый эфир, 1,3-фенилен-бис-β-гидроксиэтиловый эфир, бис-(гидроксиметилциклогексан), гександиол, адипиновую кислоту, гидроксикапроновую кислоту, тиодигликоль, этилендиамин, пропилен-, бутилен-, гексаметилен-, циклогексил-, фенилен-, толуилен-, ксиллендиамины, диаминодициклогексилметан, изофорондиамин, 3,3'-дихлорбензидин, 3,3'-динитробензидин, этаноламин, аминопропиловый спирт, 2,2-диметилпропаноламин, 3-аминоциклогексильный спирт и п-аминобензиловый спирт. Молекулярное соотношение сложных олиго- или полиэфиров и бифункциональных удлинителей цепи колеблется в интервале от 1:1 до 1:50, предпочтительно, от 1:2 до 1:30.

Кроме бифункциональных удлинителей цепи, можно также применять три- или более высокофункциональные удлинители цепи в количествах, примерно, до 5 мол.% в расчете на применяемые бифункциональные удлинители цепи.

Подобными три- или более высокофункциональными удлинителями цепи являются, например, глицерин, триметилпропан, гексантиол, пентаэритрит и триэтаноламин.

Для получения термопластичных полиуретанов, применяемых в синтезе компонента Б, можно также применять монофункциональные компоненты, например, бутанол.

Вышеназванные в качестве компонентов для получения термопластичных полиуретанов диизоцианаты, сложные олиго- и полиэфиры, простые полиэфиры, удлинители цепи и монофункциональные компоненты либо известны из литературы, либо могут быть получены известными из литературы методами.

Известный процесс получения полиуретанов можно, например, осуществлять следующим образом:

можно, например, сложные олиго- или полиэфиры, органические диизоцианаты и удлинители цепи по отдельности нагреть, предпочтительно, до температуры, примерно, 50-220°C, а затем смешать. Предпочтительно сначала сложные олиго- или полиэфиры нагревают по отдельности, затем смешивают с удлинителями цепи и полученную смесь

смешивают с предварительно нагретым изоцианатом.

Смешение исходных компонентов для получения полиуретанов можно проводить с помощью какой-либо механической мешалки, в течение короткого времени при интенсивном перемешивании. В случае, если следует ожидать слишком быстрого преждевременного увеличения вязкости смеси при перемешивании, можно либо снизить температуру, либо добавить небольшое количество (0,001-0,05 вес.% в расчете на сложный эфир) лимонной кислоты или чего-то подобного, чтобы уменьшить скорость реакции. Для повышения скорости реакции могут использоваться соответствующие катализаторы, такие как, например, третичные амины, которые описаны в патенте США 2729618.

Примеры

A1

Линейный поликарбонат из бисфенола А с относительной вязкостью раствора 1,252, измеренной в хлористом метиле в качестве растворителя при 25 °C и концентрации 0,5 г/100 мл.

A2

Сополимер стирола с акрилонитрилом с соотношением стирол:акрилонитрил, равным 72:28, и с ИТР (индекс текучести расплава) 12,5 г/10 мин, измеренным при 28,0°C и при загрузке 3,8 кг.

A3

Привитой полимер 40 вес.ч. сополимера стирола с акрилонитрилом в соотношении 73:27 на 60 вес.ч. гранулированного сшитого бутадиенового каучука (средний диаметр частиц $d_{50}=0,3$ мкм), полученного эмульсионной полимеризацией.

Оксигидроксид алюминия в качестве полярного соединения (Пурал 200 фирмы Кондеа, Гамбург); ПЭТС (пентаэритриттетрастеарат) в качестве внутренней смазки.

Реакционная система для получения пенополиуретана:

Байфилл 51 IF 02 Р фирмы Байер АГ Лёверкузен, ФРГ.

Получение и испытание слоистых материалов по изобретению

Смешение компонентов A1, A2, A3, ПЭТС и, при необходимости, оксигидроксида алюминия производят в трехлитровом смесителе при температурах 220-240°C. Из этой смеси в литьевой машине типа Арбург 270 Е при температуре массы 260°C получают формованные изделия (листы) с размером 150•105•3,2 мм, на которые затем известным способом наносят систему для получения пенополиуретана типа Байфилл 51IF02P. По окончании реакции образования пенопласта проводят нижеописанное климатическое испытание слоистых пластиков.

Климатическое испытание

Для оценки адгезии проводят климатическое испытание, при котором слоистые материалы подвергают действию температур в интервале -40°C - +80°C при скорости изменения температуры 1 К/мин. При этом время выдерживания при этих вышеупомянутых граничных температурах составляет 4 ч и относительная влажность 80% при $t=+80^{\circ}\text{C}$. После 12 температурных

циклов измеряют адгезию между термопластичным материалом и полиуретаном, прикладывая усилие до тех пор, пока слоистое изделие не разорвется. Если слоистое изделие рвется по полиуретану, адгезию оценивают знаком (+). Если разделяются слоистые материалы до того, как разорвется полиуретан, адгезию обозначают знаком (-).

Согласно таблице опыты показывают, что слоистые материалы по изобретению отличаются превосходной адгезией.

Формула изобретения:

1. Слоистый материал из, по меньшей мере, двух различных непосредственно соединенных друг с другом полимерных материалов, где А) термопластичный полимер или термопластичная смесь полимеров содержит, по меньшей мере, одно полярное неорганическое соединение, по меньшей мере, одного из металлов I-V главной группы или I-VIII побочной группы периодической системы в виде тонкодисперсного порошка, причем полярное соединение имеет средний диаметр частиц ≤ 200 нм и доля полярного соединения составляет 0,5-50 вес.% в расчете на термопластичный материал А; Б) представляет собой полиуретан.

2. Слоистый материал по п.1, отличающийся тем, что компонент А выбирают из, по меньшей мере, одного из

следующих полимеров: поликарбонат, сложный полиэфиркарбонат, сложный полиэфир, сополимер стирола, привитой полимер, полиамид.

5 3. Слоистый материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что полярное соединение представляет собой полярное соединение, по меньшей мере, одного из металлов II-V главной группы или IV-VIII побочной группы периодической системы.

10 4. Слоистый материал по п.3, отличающийся тем, что полярное соединение представляет собой оксид, при необходимости, содержащий воду, сульфат, сульфит, карбонат, гидроксид, карбид, нитрат, нитрит, нитрид, борат, силикат, фосфат, гидрид, фосфит или фосфонат или их смеси.

15 5. Слоистый материал по п.4, отличающийся тем, что металл выбирают из титана, алюминия, кремния, олова, цинка и/или циркония.

20 6. Слоистый материал по п.1, отличающийся тем, что термопластичный полимер А содержит, по меньшей мере, одну добавку, выбранную из смазок и внутренних смазок, зародышеобразователей, антистатиков, стабилизаторов и пигментов.

25 7. Слоистый материал по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что полиуретан находится в виде пенопласта, лака или монолитного материала.

30

35

40

45

50

55

60

Пример	А (сравнительный)	1	2
Термопласт-смесь (вес. части)			
A1	58 52,7	55,2	
A2	24 21,8	22,9	
A3	18 16,4	17,1	
AlO(OH)	-	4,8	9,1
ПЭТС	0,75 0,75	0,75	
Система для получения полиуретана 51IF02P	x	x	x
Толщина пенопласта (мм)	5	5	5
Адгезия при климатическом испытании	(-)	(+)	(+)