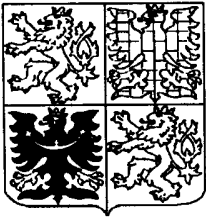


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 08.09.94

(32) 27.05.94

(31) 94MI/1090

(33) IT

(40) 13.03.96

(21) 2189-94

(13) A3

6(51)

C 08 L 67/02

C 08 F 4/52

// (C 08 L 67/02, C 08 L 69:00)

(71) ENICHEM S. p. A., Milano, IT;

(72) Pippa Roberto, Noale, IT;
Ignatov Vladimir, Mestre, IT;
Moro Alessandro, Cazzago di Pianiga, IT;
Tartari Vittorio, Treviso, IT;
Carraro Claudio, Mirano, IT;
Savadori Aurelio, Bellinzago Lombardo, IT;
Berti Corrado, Lugo, IT;
Pilati Francesco, Bologna, IT;

(54) **Způsob přípravy kompatibilní termoplastické
polymerové směsi**

(57) Způsob přípravy kompatibilní termoplastické polymerové směsi homogenní v roztaveném stavu z aromatických polykarbonátů a polyesterů zahrnuje uvedení do styku v roztaveném stavu aromatického polykarbonátu a aromatického polyesteru za přítomnosti katalytické složky sestávající z alespoň jedné soli nebo komplexu kovu, které jsou rozpustné v polykarbonátu nebo polyesteru nebo v jejich směsi v roztaveném stavu a které jsou zvoleny ze skupiny zahrnující i) rozpustné soli nebo komplexy kovu zvoleného ze skupiny zahrnující lanthanidy (nebo kovy vzácných zemin), ii) soli nebo komplexy kovu zvoleného z kovů skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky nebo z tranzitních kovů, kteréžto soli nebo komplexy kovu zahrnují alespoň jeden anion odvozený z karboxylové kyseliny nebo dvou vazných aniontový ligant, přičemž katalytická složka se přidává ve množství od 0,0005 do 0,5 dílů na 100 dílů hmotnostní směsi sestávající z polyesteru a polykarbonátu. Termoplastické polymerové směsi získané způsobem uvedeným výše mají dobrou průhlednost pro světlo, výbornou zpracovatelnost a stabilitu v roztaveném stavu, vysokou tepelnou odolnost a odolnost vůči rozpouštědlům.

2189-94

ZPŮSOB PŘÍPRAVY KOMPATIBILNÍ TERMOPLASTICKÉ POLYMEROVÉ SMĚSI

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy kompatibilní termoplastické polymerové směsi homogenní v roztaveném stavu z polyesterů a polykarbonátů, mající zlepšenou kombinaci mechanických, chemických, tepelných a elektrických vlastností a vysokou stabilitu během zpracování v roztaveném stavu.

Dosavadní stav techniky

Termoplastické polymerové materiály našly široké komerční využití díky možnosti vyrábět velké množství výrobků použitím průmyslových zpracovacích technologií jako je lití, vyfukování, vytlačování a podobně, vesměs založených na zpracování polymeru v roztaveném stavu. Mnohé z těchto materiálů mají výborné mechanické, chemické, tepelné a rheologické vlastnosti jako tuhost, houževnatost, vysokou deformační teplotu, odolnost vůči rozpouštědlům a agresivním látkám, tekutost v roztaveném stavu, vysokou dielektrickou konstantu a jiné vlastnosti.

Často se stává, že polymerový materiál mající některé výborné vlastnosti má nedostatečné jiné, technologicky důležité vlastnosti, což zhoršuje možnosti využití tohoto materiálu. Technologicky hodnotný plastový materiál se musí vyznačovat uspokojivou kombinací vlastností, aby mohl být zpracován a využit v rozličných oblastech a za různých podmínek.

V důsledku těchto požadavků bylo v minulosti vyvíjeno velké výzkumné úsilí za účelem získání směsí obsahujících dva nebo více polymerů, které by současně měly výhody jednotlivých složek a také kompenzovaly nevýhody každé z těchto složek (synergismus). Nicméně je známo, že z termodynamických důvodů je mísitelnost dvou polymerů majících různou strukturu obecně velmi omezená a že takto získané směsi jsou dvoufázové. Také bylo pozorováno, že výsledné vlastnosti polymerové směsi v podstatě závisí na mikromorfologii směsi jako takové.

Termoplastické polyestery, zejména polyethyltereftalát (PET) a polybutyltereftalát (PBT) a aromatické polykarbonáty (PC), zejména založené na "bisfenolu A", mají každý více výborných vlastností a v minulosti byly používány v pokusech získat polymerové směsi vysoké technologické hodnoty.

Zejména bylo zjištěno, že odolnost polykarbonátů vůči atmosférickým látkám může být zlepšena přidáním malých množství polyesterů jako PET nebo PBT. Na druhé straně bylo zaznamenáno, že přidání menších množství některého aromatického polykarbonátu k PET způsobuje zvýšenou odolnost vůči rázům.

Výše uvedené směsi neukazují obecně celkovou dobrou kombinaci vlastností. Více komplikované je chování směsí polykarbonátů a polyesterů obsahujících srovnatelná množství obou polymerů. Soudí se, že jeden z důvodů pro toto nevýhodné chování je způsoben fyzicko-chemickou nesnášenlivostí polykarbonátů a polyesterů, což umožňuje získat vysoké rozptýlení jednoho polymeru v jiném. To zvláště nastává ve případě směsí PET s polykarbonáty na bázi bisfenolu A, které jsou v principu vysoce technologicky zajímavé. Tak například evropská přihláška vynálezu 528462 popisuje ztužené směsi polykarbonátu a polyesteru mající dobrou odolnost vůči rozpouštědlům a vůči vlhkosti, které obsahují kopolymer etylénu mající epoxyskupiny v postranním řetězci. Tyto směsi však nemají uspokojivou kombinaci mechanických vlastností následkem nedostatečné vzájemné snášenlivosti polyesteru a polykarbonátu.

Byly také zveřejněny jiné rozličné publikace o směsích polykarbonátů a polyesterů obsahujících některou elastomerovou sloučeninu nebo kopolymer olefinu jako třetí složku, například patentové spisy Spojených států amerických 4 522 979, 4 764 556, 4 897 448, 4 629 760, nebo přihláška vynálezu PCT číslo 91/15545 nebo evropská přihláška vynálezu 180 648, kteréžto publikace nárokují zlepšené vlastnosti jako odolnost vůči rázům, chemickou odolnost nebo odolnost vůči rozpouštědlům směsí. Žádná z těchto publikací však nenavrhuje způsob pro odstranění nevýhod pocházejících z nesnášenlivosti dvou hlavních složek směsí.

Je známo, že směsi na bázi polykarbonátů a polyesterů uvedené do roztaveného stavu při teplotách nad 200°C, někdy způsobují transesterifikační reakce mezi skupinami esteru a karbonátu. Tyto reakce mohou například nastat během zpracování směsí v roztaveném stavu a jsou indukovány kovovými zbytky nebo kyselínovými zbytky odvozenými od katalyzátorů průmyslových procesů pro výrobu polyesteru a/nebo polykarbonátu, které se obvykle z polymerů neodstraňují. Tato reakce způsobuje progresivní vytváření kopolymerů esteru a karbonátu při tvorbě

a potom statistického kopolymeru. Konečným výsledkem tohoto procesu je tvorba semikompatibilní nebo dokonce homogenní směsi mající zvláštní vlastnosti. Byly uveřejněny rozličné publikace o studiu transesterifikačních reakcí ve směsích polykarbonátu a polyesteru v roztaveném stavu. (například práce autorů J.W. Barlow a kol. v "Journal of Applied Polymer Science", sv.22, str.2155 (1978) a sv.23, str.85 (1979)). Tyto publikace také navrhují tvorbu blokových kopolymerů polyesteru a polykarbonátu, u kterých střední rozměr bloků závisí na době prodlení v roztaveném stavu.

Obecně bylo pozorováno, že doby nutné pro získání kopolymeru s dostatečně vysokým stupněm transesterifikace (krátké bloky nebo statistický kopolymer) jsou spíše dlouhé. Inhibitory a stabilizátory, které také mají schopnost snižovat aktivitu transesterifikace, se přidávají na konci procesu syntézy ke mnohým komerčním polyesterům a polykarbonátům i když obsahují zbytky katalyzátorů. Kromě toho, mnohé katalytické systémy používané pro přípravu polyesteru, jako Sb_2O_3 , ačkoliv zůstávají v polymeru, nevykazují rychlost dostatečnou pro průmyslovou přípravu kopolymerů esteru a karbonátu transesterifikací v roztaveném stavu.

P. Godard a kol., popisují v publikaci "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry" sv.24 (1986), str.3301-3313 a 3315-3324, transesterifikační reakci v roztaveném stavu směsi PET a polykarbonátu na bázi bisfenolu A. V této publikaci se uvádí, že během smíchávání v roztaveném stavu komerčního PET s polykarbonátem nenastávají transesterifikační reakce extenzivně v rozumných časech, a že je nutné indukovat reakci přidáním katalytických množství titantetrabutylátu, což je známý transesterifikační katalyzátor vysoké aktivity, ke směsi. Ačkoliv je tento katalyzátor uspokojivý pro účely analýzy a výzkumu, jeho použití způsobuje problémy v zařízeních pro průmyslové vytlačování používaných normálně pro přípravu směsí polymerů v roztaveném stavu, neboť vysoká aktivita tohoto katalyzátoru způsobuje problém při dávkování a řízení stupně transesterifikace. Ve přítomnosti titantetrabutylátu směsi PET a polykarbonátu vytvářejí rychle statistický kopolymer a znesnadňují nastavení parametrů procesu pro průmyslovou výrobu kopolymerů sestávajících z bloků polyesteru a polykarbonátu majících řízenou střední délku a majících často souhrn technologií pro řízení vlastností

lepších než jsou vlastnosti jak fyzické směsi obou základních homopolymerů tak i statistického kopolymeru získaného po extenzivní transesterifikaci. Stejná publikace dále uvádí nezanedbatelnou přítomnost sekundárních reakcí odbourání během transesterifikace v roztaveném stavu s významným zhoršením jakosti konečného výrobku.

Publikace "C. Berti a spol., Die Makromolekulare Chemie, IE., Nakladatelství Editore", svazek 193 (1992), str.1665-1677 dále potvrzuje přítomnost sekundárních reakcí, které způsobují podstanou modifikaci produktu transesterifikace mezi PET a aromatickými polykarbonáty, když se tato reakce provádí s obecně používaným titantertabutylátrem jako katalyzátorem pro tento účel. V tomto případě probíhají reakce, které způsobují tvorbu cyklických karbonátů a éterových skupin v polymerovém řetězci.

Způsob přípravy blokového kopolymeru transesterifikací polykarbonátu a aromatického polyesteru je popsán v publikaci "F. Pilati a spol., Preprint of the Fourth European Symposium on Polymer Blends, Capri, Itálie, 24. až 26. květen, 1993", str.173, které uvádí použití zvláštního polyesteru získaného kondenzací glykolu a aromatické dikyseliny za normálních podmínek pro získání polyesteru v zrnech, za přítomnosti katalyzátoru na bazi kovu zvoleného ze skupiny lanthanidů. Tato publikace však neuvažuje problém transesterifikace mezi polyestery a polykarbonáty obecně získané obecnými procesy polymerace.

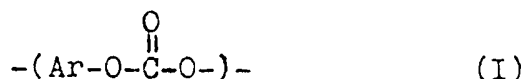
Je tedy velmi nutné další zlepšení v oblasti termoplastických směsí na bazi polyesterů a aromatických polykarbonátů.

Nyní se s překvapením zjistilo, že výše uvedené nevýhody mohou být výhodně překonány způsobem přípravy termoplastických směsí na bazi aromatických polyesterů a polykarbonátů spočívajícím ve smíchání polymerů v roztaveném stavu za přítomnosti zvláštní katalytické látky.

Vynález se tudíž týká způsobu přípravy termoplastické polymerové směsi homogenní v roztaveném stavu z aromatických polykarbonátů a polyesterů, mající zlepšenou kombinaci mechanických, chemických, tepelných a elektrických vlastností a vysokou stabilitu během zpracování v roztaveném stavu.

Podstata vynálezu

Způsob přípravy kompatibilní termoplastické polymerové směsi spočívá podle vynálezu v tom, že se v roztaveném stavu uvedou do stýkání a) alespoň jeden aromatický polykarbonát sestávající z opakovaných jednotek obecného vzorce I



kde "Ar" je dvojmocný aromatický radikál mající od 6 do 30 atomů uhlíku, odvozený ze sloučeniny mající dvě fenolové hydroxylové skupiny,

b) alespoň jeden aromatický polyester, po dobu dostatečnou pro homogenizaci roztavené směsi látek (a) a (b) za přítomnosti katalytické složky (c) obsahující alespoň jednu sůl kovu nebo komplex zvolené ze skupiny zahrnující

i) soli nebo komplexy kovu zvolené ze skupiny zahrnující lanthan a jiné prvky ze skupiny lanthanidů (nebo kovů vzácných zemin), jejichž atomová čísla jsou v periodické tabulce v rozsahu od 58 do 71, kteréžto soli kovů nebo komplexy kovů jsou rozpustné v látce (a) i v látce (b) nebo ve směsi látek (a) a (b) v roztaveném stavu, ii) soli nebo komplexy kovu zvolené ze skupiny IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky, nebo transitních kovů, jejichž soli nebo komplexy jsou rozpustné v látce (a) i v látce (b) nebo ve směsi látek (a) a (b) v roztaveném stavu a obsahující alespoň jeden aniont odvozený od karboxylové kyseliny, nebo dvou vazný aniontový ligand, kterážto katalytická složka (c) se přidá ve množství od 0,005 do 0,5 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů směsi látek (a) a (b).

Termoplastické polymerové směsi připravené výše definovaným způsobem podle předloženého vynálezu jsou homogenní směsi v roztaveném stavu, které mají zajímavou kombinaci fyzikálně chemických a technologických vlastností. Zejména mají dobrou průhlednost pro světlo a výbornou zpracovatelnost v roztaveném stavu a vysokou odolnost vůči teplu a rozpouštědlům.

Výraz "homogenní směsi v roztaveném stavu" použitý v popisné části a v patentových nárocích se týká skutečnosti, že ve směsích připravených způsobem podle vynálezu není v roztaveném stavu žádné zřejmé oddělení polymerové hmoty ve fázi bohaté na polyester a jiné fázi bohaté na polykarbonát.

Dále se vynález týká také směsi získané výše definovaným

způsobem, které obsahují přídavky jiných polymerových nebo nepolymerových složek nerozpustných v homogenní hmotě sestávající z polykarbonátu a z polyesteru.

S překvapením se také zjistilo, že jedna nebo obě složky (a) a (b) způsobu definovaného výše mohou úplně nebo částečně sestávat z polykarbonátů nebo polyesterů recyklovaných z odpadového materiálu. Vynález se tudíž dále týká způsobu pro rekuperaci a cyklaci odpadových polykarbonátů nebo polyesterů, přičemž se polykarbonát nebo polyester uvede do styku s polyesterem popřípadě s polykarbonátem za podmínek způsobu definovaného výše.

V souhlase s výše uvedenými skutečnostmi musí katalytická složka (c) ve způsobu podle předloženého vynálezu být rozpustná alespoň v jedné z látek (a) a (b) nebo v jejich směsi v roztaveném stavu. Výraz "rozpustná" použitý v textu ve vztahu ke katalytické složce (c) se týká rozpuštění katalytické složky (c) ve množstvích účinně použitých ve způsobu podle vynálezu v roztavené polymerové fázi. Katalytická složka (c), rozpuštěná v polymerové fázi nebude více identifikovatelná jako oddělená fáze ani v roztaveném ani v pevném stavu žádnou zkouškou používající optické metody.

Podle předloženého vynálezu může být katalytická složka (c) zvolena ze skupiny zahrnující soli kovů nebo komplexy rozpustné v látkách (a) i (b) nebo v jejich směsi v roztaveném stavu, a kovů ze skupiny lanthanidů. Zvláště je tento kov volen ze skupiny zahrnující lanthan, neodým, praseodým, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium a lutetium, a přednostně lanthan, cer, samarium a europium.

Sůl kovu nebo komplex některého lanthanidu použité jako katalytická složka (c) podle vynálezu přednostně obsahuje alespoň jeden organický aniont odvozený z neutralizace některé alifatické nebo cykloalifatické karboxylové kyseliny, například octan, chlór-octan, propionan, máselnan, hexanoan, dekanan, cyklohexanoan, nebo aromatický, jako benzoan, chlorbenzoan, hydroxybenzoan, toluan, etylbenzoan, oktylbenzoan, 4-fenylbenzoan, naftoan, 2-furankarboxylát, ftalát, nebo derivát sulfonové kyseliny, sulfinové kyseliny nebo fosfinové kyseliny, nebo alkoxid, aryloxid nebo karbamátový aniont.

příklady aniontů příslušných do některých z těchto skupin jsou benzensulfonát, benzenfosfonát, metoxid, etoxid, propoxid, izopropoxid, butoxid, fenan, 2,6-dimetylfenan, etylkarbaminan, fenylkarbaminan.

Sloučeniny, které mohou být použity ve vztahu ke katalytické složce (c) pro způsob podle předloženého vynálezu mohou také být organické soli vzorce II:



kde každé "p"Y nezávisle představuje organický aniont odvozený z některé alifatické, cykloalifatické nebo aromatické karboxylové kyseliny, M je kov zvolený ze skupiny zahrnující kovy skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky, transitní kovy a kovy skupiny lanthanidů, každé "q"L je nezávisle neutrální ligand a "p" je stav oxidace kovu M a může mít obecně hodnotu od 2 do 4 v závislosti na určitém kovu, a "q" je celé číslo takové, že součet "p + q" má hodnotu mezi "p" a 8, přednostně mezi "p" a 6 včetně.

Y_p může také být aniont některé aromatické dikarboxylové kyseliny, jako je kyselina ftalová, a může představovat například když "p" = 3 kombinaci aromatického dikarboxylanu s monofunkčním aniontem.

Kov M vzorce II je přednostně zvolen ze skupiny zahrnující germanium, cín, olovo a z lanthanidů lanthan, cer, samarium, nebo europium. Pro účely předloženého vynálezu jsou zvláště výhodné soli kovů nebo komplexy zahrnuté do vzorce II, kde M je lanthan, olovo nebo samarium.

Typické příklady T odvozené od aromatických karboxylových nebo dikarboxylových kyselin pro účely předloženého vynálezu jsou anionty: benzoan, chlorbenzoan, hydroxybenzoan, toluan, etylbenzoan, oktylbenzoan, 4-fenylbenzoan, naftoan, 2-furan-karboxylan, ftalan a podobně. Benzoan a naftoan jsou přednostní pro účely předloženého vynálezu.

Neutrální ligandy L vzorce II mohou být ty, které jsou obecně známé odborníkům anorganické a organokovové chemie kovů M definovaných výše. Kromě H₂O a NH₃, což jsou nejobyčejnější neutrální anorganické ligandy, zahrnuje vynález také organické ligandy sestávající z neiontových molekul obsahujících alespoň jeden heteroatom jako N, P, O nebo S, přednostně N, kteréžto heteroatomy jsou vázány k kovovému centru.

užitečný pro koordinaci. Tyto ligandy působí jako koordinátory kovu M prostřednictvím bazických Lewisových center umístěných na heteroatomech. Zásadně všechny z různých skupin organických neutrálních ligandů známého způsobu, které mohou tvořit stabilní komplexy s některým z kovů M definovaných výše, mohou být použity pro účely vynálezu. Mnohé z těchto ligandů jsou uvedeny například v publikaci "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. vydání, Springer-Verlag, Berlín (1980-1986)", jehož obsah, pouze s odkazem na organické neutrální ligandy obsahující heteroatomy a formaci komplexů s některým kovem M, tvoří integrální část předložené přihlášky vynálezu jako odkaz.

Kromě výše uvedených neutrálních ligandů L jsou přednostní dvou nebo mnohavazné ligandy vyznačené dvěma nebo několika heteroatomy ze skupiny zahrnující N, P, O a S umístěnými v takových polohách, že jsou koordinovány ke stejnému atomu kovu M, nebo, ve případě dvou heteroatomů, obvykle v poloze 1,4 nebo 1,5 ve vzájemném vztahu. Typické příklady těchto ligandů, které nikterak neomezuji rozsah předloženého vynálezu, jsou -diketony nebo -ketoestery jako metylacetylaceton nebo acetylacetát, o-dipyridyl, 8-hydroxychinolin nebo crownethery (korunové ethery) například benzo-12-crown-4 a benzo-16-crown-5.

V případě komplexů, kde je alespoň jeden několikavazný ligand, symbol "q" ve vzorci II představuje počet ligandů a je menší než počet koordinovaných atomů.

Další sloučeniny použité jako katalytická složka (c) směsí podle předloženého vynálezu jsou komplexy kovů M definovaných výše, s jedním nebo s několika dvou- nebo několikavaznými iontovými ligandy. Z těchto jsou přednostní komplexy vzorce III :



kde M' popřípadě L' mají význam definovaný výše pro kov M a neutrální ligand L ve vzorci II, B je dvou vazný aniontový ligand, "i" je stav oxidace kovu M' a může mít obecně hodnoty od 2 do 4 podle zvláštního kovu M, a "j" je celé číslo, takže součet "2i + j" má hodnotu od "2i" do 8, přednostně od "2i" do 6 včetně.

Dvou vazné aniontové ligandy B komplexu kovů podle vynálezu jsou organické anionty schopné koordinace s kovem M pro vytvoření cyklických struktur obecně majících od 5 do 7 atomů v cyklu, včetně kovu M.

ligandů B, které mohou být použity pro tvorbu komplexů vzorce III jsou salicylany a acylsalicylany jako acetylsalicylan, -diketonany jako acetylacetonan, ortoformylfenolany, 2-pyridylkarboxylany, aminooctany, 3-aminopropionany, 2-aminofenolany atd.

Vynález se také týká katalytických složek (c) sestávajících z di- nebo polynukleárních sloučenin kovů M definovaných výše, které náleží ke skupinám výše popsaným, i když nejsou přísně zahrnuty pod výše uvedenými vzorci II a III.

Z těchto sloučenin jsou zejména preferovány: La(acetylacetonan)₃, Pb(acetylacetonan)₃, Eu(acetylacetonan)₃dipyridyl, Eu(2-formylfenolan)₃, Sm(acetylacetonan)₃, Sm(acetylacetonan)₃-dipyridyl, Sm(2-formylfenolan)₃ a La(2-formylfenolan)₃.

Soli kovů nebo komplexy, které mohou být použity jako katalytická složka (c) při způsobu podle vynálezu jsou obecně známé sloučeniny, které mohou být snadno připraveny známými technikami anorganické a organokovové chemie. Mnohé ze sloučenin kovů obsažených v některém ze vzorců II a III jsou komerční výrobky dostupné na trhu. Nejsou-li dostupné, může být příprava sloučenin výše uvedených vzorců provedena v různých případech některým z obecně známých postupů anorganické nebo organokovové chemie, popsaných například v publikaci "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie" citované výše. Jiné způsoby přípravy jsou například popsány v publikaci "Nouveau Traite de Chimie Minerale" Masson & C. Publisher, Francie (1959).

Katalytická složka (c) podle předloženého vynálezu se obecně používá ve množstvích od 0,005 do 0,5 hmotnostních dílů hmotností směsi sestávající z látek (a) a (b). Ve směsích podle vynálezu se přednostně užívá ve hmotnostním množství

0,01 až 0,1 % . V těchto koncentracích představuje dostatečnou katalytickou aktivitu pro vytvoření požadovaného stupně transesterifikace v dobách prodloužení směsí normálně používaných v obvyklých průmyslových vytlačovacích zařízeních.

Aromatické polykarbonáty (a), které mohou být použity ke přípravě směsí podle vynálezu jsou polymerové estery karbonové kyseliny s některou sloučeninou mající alespoň dvě hydroxylové skupiny fenolového typu (také označené dále jako aromatický diol).

Tyto sloučeniny mohou být připraveny reakcí některého aromatického diolu s prekursorem karbonového esteru jako je

fosgen nebo halogenmravenčan, což může také být chloroformylem zakončený oligomerový polykarbonát, nebo dialkylní karbonát nebo diarylní karbonát jako difenylkarbonát.

Přednostní aromatické dioly pro přípravu polykarbonátů podle vynálezu odpovídají vzorci IV



kde "Ar" má význam definovaný výše pro vzorec I a může to být například orto-, para- nebo metafenylén, metylfenylén, chlorfenylén, dimethylfenylén, fenyléndimetylén, difenylén, metandifenylén, 2,2-propandifenylén, difenylénéter, difenylénsulfon, naftalén, antracén a podobně. "Ar" může také být heteroaromatický dvojmocný zbytek, například pyridin, thiofén, furan a odpovídající jádra substituovaná alkyly nebo halogeny.

Typické aromatické dioly jsou: 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (bisfenol A); 2,2-bis(3,5-dimetyl-4-hydroxyfenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)pentan; bis(4-hydroxyfenyl)metan (bisfenol F); 2,4'-dihydroxyfenylmetan; hydrochinon, resorcinol; 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)etan; 2,2-dihydroxyfenyl; 2,6-dihydroxy-naftalén, 2,7-dihydroxynaftalén, 1,1'-dihydroxy-4,4'-dinaftyl; 4,4'-dihydroxydifenylsulfon; 2,4-dihydroxydifenylsulfon; 4,4'-dihydroxydifenyléter, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dichlordifenyléter, atd.

Polykarbonáty podle předloženého vynálezu mohou také být kopolypery obsahující jednotky odvozené od dvou nebo více výše uvedených aromatických diolů.

Stejně jako jednotky odvozené od výše uvedených aromatických diolů mohou Polykarbonáty podle vynálezu mohou být také obsahovat menší množství mnohofunkčních jednotek, nebo rozvětvovacích látek, odvozených od aromatických polyolů nebo obecněji od sloučenin vyznačených alespoň třemi funkčními skupinami, stejnými nebo různými, zvolenými ze skupiny zahrnující -OH, -COOH, -SO₃H a -COCl. Tak například rozvětvovací látky, které mohou být použity, jsou sloučeniny popsány v italských přihláškách vynálezu majících čísla: 2358 A/84, 21509 A/85, 23285 A/85, 23236 A/85, 21231 A/86, 21230 A/86, 21233 A/86, 20927 A/87, 20928 A/87 a 20929 A/87.

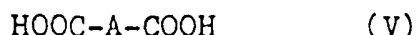
Směsi podle předloženého vynálezu přednostně obsahují polykarbonát na bázi bisfenolu A.

vynálezu mohou být připraveny některým ze známých způsobů, například popsaných v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,018,750 týkajícím se mezifázové polymerace s použitím fosgenu jako prekurzoru karbonové kyseliny, nebo podle patentového spisu Spojených států amerických číslo 3 153 008, který se týká transesterifikace v roztaveném stavu. Polykarbonáty připravené některým z výše uvedených způsobů mají obecně střední molekulární hmotnost M_w od 10000 do 50000 a přednostně od 15000 do 30000.

Aromatický polyester použitý jako látka (b) ve směsích podle předloženého vynálezu je některý termoplastický polyester odvozený z polykondenzace některého diolu nebo jeho prekurzoru s aromatickou dikarboxylovou kyselinou nebo jejím prekurzorem střední molekulární hmotnosti M_n od 10000 do 40000 a přednostně od 15000 do 30000.

Rozsáhlý seznam aromatických polyesterů odpovídajících výše uvedené definici je uveden v publikaci "Encyklopedia of Polymer Science and Engineering" autorů H.F.Mark a spol., vyd. J. Wiley Ed., New York (1988), svazek 12, str.9-13.

Aromatické dikarboxylové kyseliny použité pro získání aromatických polyesterů vhodných pro předložený vynález obecně sloučeniny vzorce V



kde symbol "A" představuje dvojmocný aromatický zbytek mající od 6 do 20 atomů uhlíku a může to být například orto-, para- nebo meta- fenylén, metylfenylén, chlorfenylén, dimethylfenylén, fenyléndimetylén, difenylén, metandifenylén, 2,2-propandifenylén, difenyléner, difenylénsulfon, naftalén, antracén a pod.

"A" může také být dvojmocný heteroaromatický zbytek jako pyridin, thiofén, furan odpovídajících alkylem nebo halogenem substituovaných jader.

Přednostní dikarboxylové kyseliny pro účely vynálezu jsou kyseliny ftalové a kyseliny - jslendikarboxylové. Zvláště výhodné je kyselina +- vynálezu a.

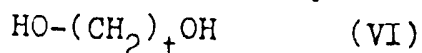
Zde používaný výraz aromatické dikarboxylové kyseliny také zahrnuje rozličné směsi dvou nebo několika dikarboxylových kyselin shora uvedeného vzorce, jakož i směsi jedné nebo několika dikarboxylových kyselin s až molárně 20 a s výhodou 10 % některé

alifatické dikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina jantarová nebo kyselina adipová. Ve výrazu aromatická dikarboxylové kyselina jsou také zahrnuty směsi výše uvedených sloučenin s až 20% molárními, přednostně až s 10% molárními hydroxyaromatických derivátů, jako jsou například meta- a parahydroxybenzoové kyseliny, hydroxynafténové kyseliny a 2-hydroxyetylbenzoová kyselina.

Pro přípravu aromatických polyesterů vhodných pro směsi podle vynálezu mohou být také použity prekursory výše uvedených dikarboxylových kyselin, ve kterých jedna nebo obě karboxylové skupiny jsou esterifikovány těkavým alkoholem, nebo halogenidy kyselin, přednostně chloridy kyselin, které jsou zejména použity pro výrobu aromatických polyesterů polykondenzací v roztoku nebo v suspenzi. Diestery získané esterifikací karboxylových kyselin s těkavými alkoholy nebo které mohou být snadno odloučeny odpařováním, mohou být zejména použity pro přípravu polyesterů podle vynálezu. Typické deriváty aromatických dikarboxylových kyselin vhodných pro podle vynálezu, jsou diestery alifatických alkoholů majících od 1 do 5 atomů uhlíku, jako jsou například dimetylestery, dietylestery a dibutylestery kyselin vzorce uvedeného výše.

Dioly vhodné pro přípravu polyesterů (b) směsí podle vynálezu jsou všechny obvyklé alifatické nebo arylalifatické sloučeniny mající dvě hydroxylové skupiny v molekule, které se obecně používají pro přípravu známých polyesterů. Tyto sloučeniny se také obvykle označují jako glykoly a umožňují výrobu lineárních polyesterů.

Dioly, které mohou být použity pro přípravu polyesterů (b), jsou například alifatické glykoly vzorce VI :



kde "t" je celé číslo od 1 do 10.

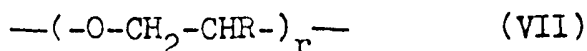
Typické dioly jsou například etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, tetrametylénglykol, hexametylénglykol, dekametylénglykol, neopentylglykol, 1,4-cyklohexandiol, a 1,4-dimetylolcyklohexan. Zvláště výhodný je etylénglykol.

Výraz dioly, používaný v rámci vynálezu, také zahrnuje směsi glykolů s menším množstvím, obecně hmotnostně do 10 % vztaheno na glykol...

funkcionalitou, když se žádá výroba rozvětvených termoplastických polyesterů.

Lineární i rozvětvené termoplastické polyestery, získané způsobem podle vynálezu, vynález rovněž zahrnuje.

Také dioly nebo polyoly získané oligomerací nebo polymerací glykolů jako je dietylenglykol nebo propylenglykol, nebo olefinových oxidů jako je etylénoxid nebo propylénoxid, mohou být použity jako glykolová složka, přednostně ve směsi s jedním nebo několika dioly uvedenými výše. Tyto dioly nebo polyoly se obecně vyznačují sledy opakovaných jednotek majících strukturu odpovídající vzorci VII :



kde R je vodík nebo metyl a "r" je celé číslo od 2 do 500, přednostně od 2 do 300.

Polyestery (b) vhodné pro směsi podle vynálezu mohou být připraveny některým ze známých způsobů. Podrobný popis způsobů a katalyzátorů obecně užívaných pro přípravu polyesterů podle známého stavu techniky je obsažen v publikaci "Comprehensive Polymer Science", G.C. Gastmond a spol., Pergamon Press, Oxford 1989, svaz.5, str.275-315, jejíž obsah souvisí s předloženou přihláškou vynálezu. Aromatické polyestery se normálně připravují způsobem prováděným ve dvou krocích, kde v prvním kroku dikyselina nebo esterifikovaný derivát se nechá reagovat s přebytkem diolu a voda nebo alkohol, vznikající během reakce, se odstraňuje. Ve druhém kroku, který se provádí při teplotách nad 200°C, obecně mezi 230 a 290°C, a pod vakuem, se odvádí přebytek diolu při vytváření polyesteru. Katalyzátory, používané při prvním i druhém kroku, jsou obvykle kyselé povahy a mohou působit svou katalytickou funkcí v jednom kroku nebo v obou krocích v závislosti na své povaze. Katalyzátory, používané ve průmyslové výrobě polyesterů, jsou například kyselina sírová, olovo, vápník, zinek nebo mangan ve formě octanů, alkoxidy titanu, oxidy germania a antimonu, poslední v podstatě pro druhý krok polymerace.

Jiné aromatické polyestery vhodné pro způsob podle vynálezu jsou, je-li to možné, polyestery připravené polykondenzací některé aromatické dikyseliny a diolu za přítomnosti

slouženin sestávajících ze soli nebo komplexu kovu majících některou ze dříve popsaných struktur pro výše uvedenou katalytickou složku (c), která má v tomto případě funkci katalyzátoru polykondenzace.

Mezi četnými polyestery, které mohou být použity pro účely vynálezu, je zvláště výhodný polyetyléntereftalát (PET), nezávisle na způsobu použitém pro jeho výrobu.

Způsob podle vynálezu pro výrobu polymerových směsí z aromatických polyesterů a polykarbonátů, které hlavně sestávají z kopolymeru estaru a karbonátu, přednostně z blokového kopolymeru, který má přídatně k monomerovým jednotkám vlastnost původního polyesteru nebo polykarbonátu, a také z velkého počtu monomerových jednotek odpovídajících vzorci VIII :



kde symboly A a Ar mají obecně význam, uvedený u vzorců I a V.

V souhlase se způsobem podle vynálezu je styk mezi aromatickým polykarbonátem (a) a aromatickým polyesterem (b) přednostně proveden smícháním obou složek v roztaveném stavu s použitím některého ze známých způsobů smíchání termoplastických polymerů v roztaveném stavu, za předpokladu, že se to provede při vhodných teplotních podmínkách.

Podle prvního provedení vynálezu mohou být tři složky (a), (b) a (c) předběžně smíchány v pevném stavu a potom zavedeny do známého míchacího zařízení pro smíchání polymerů v roztaveném stavu, například do vytlačovacího stroje, brabenderu atd.

Podle druhého provedení vynálezu může být katalytická složka (c) smíchána v suchém stavu s jednou ze složek (a) a (b), přednostně se složkou (b), a výsledná směs se smíchá v roztaveném stavu se zbývající složkou (b) nebo (a) a také s jinými případnými přísadami a složkami.

V dalším provedení mohou být složky (a), (b) a (c) přiváděny každá v jiném místě do vytlačovacího zařízení pro optimalizaci reologických vlastností a reaktivity směsi během přechodu z pevného do roztaveného stavu.

Smíchání se obecně provádí v roztaveném stavu při zvolených dobách a teplotách, určených vždy podle směsi. Teploty jsou obvykle mezi 200 a 300°C. Může být použito libovolné míchací

dává míchání ve vytlačovacím stroji.

Doby míchání jsou přednostně krátké a mohou se měnit od 0,5 do 10 minut, přednostně od 0,5 do 5 minut. Ačkoliv tyto doby jsou dostatečně krátké, takže umožňují, aby předložený vynález byl výhodně použit pro množství a výrobní cykly normálně používané v průmyslu pro výrobu a transformaci PET, použití zvláštních katalytických složek (c), definovaných výše, umožňuje účinné a reprodukovatelné řízení postupu transesterifikační reakce prováděné aby se na konci získala délka a rozdělení příslušného polykarbonátu a/nebo bloků polyesteru v kopolymerovém výrobku. Toto řízení a reprodukovatelnost se na druhé straně velmi obtížně uskutečňuje s obvyklými transesterifikačními katalyzátory známého druhu.

Poměrná množství polykarbonátu a polyesteru nejsou pro vynález kritická a mohou být operátory zvolena na základě žádaného složení kopolymeru, který má být připraven.

Hmotnostní poměry mezi polykarbonátem a polyesterem při způsobu podle předloženého vynálezu jsou obecně v rozsahu od 10/90 do 90/10 a volí se vždy na základě požadovaných vlastností směsi a jejího konečného použití. Zmíněný poměr je přednostně zvolen mezi 15/85 a 40/60.

V jednom přednostním provedení způsobu podle vynálezu se připraví směs, která obsahuje blokový kopolymer polykarbonátu a polyesteru odvozený z transesterifikace mezi složkami (a) a (b), jejichž střední rozměr je mezi 3 a 50, přednostně mezi 10 a 40, monomernými jednotkami odvozenými od polykarbonátu nebo polyesteru.

Doba smíchávání není zvláště kritická, ačkoliv napomáhá určit střední rozměr bloků spolu s jinými činiteli procesu jako je teplota a stříhové napětí způsobené mícháním. Zvláště v případě PET kopolymerů s polykarbonáty na bázi bisfenolu A se střední rozměr bloků kopolymeru kontrolovatelně zmenšuje při prodlužování doby míchání nebo doby prodloužení roztaveného výrobku ve vytlačovacím stroji.

Pro účely vynálezu je výhodný způsob přípravy směsí obsahujících lineární nebo rozvětvený polykarbonát (a) na bázi bisfenolu A a aromatický polyester (b) v základě sestávající z PET nebo PBT, přičemž hmotnostní poměr (a)/(b) je mezi 80/20 a 20/80, přednostně mezi 15/85 a 40/60. Směsí

soli nebo komplexy kovů jsou rozpustné ve složce (a') i (b') nebo ve směsi (a') i (b') v roztaveném stavu, ii) soli nebo komplexy kovů ze skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky, nebo tranzitních kovů, kteréžto soli nebo komplexy kovů jsou rozpustné ve složce (a') i (b') nebo ve směsi (a') a (b') v roztaveném stavu, a obsahující alespoň jeden aniont odvozený z karboxylové kyseliny, nebo dvou vazný aniontový ligand, zmíněná katalytická složka je přidána ve množství od 0,005 do 0,5 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů směsi sestávající z (a') a (b'), přičemž alespoň jedna ze složek (a') a (b') úplně nebo částečně sestává z odpadového aromatického polykarbonátu nebo polyesteru.

Vynález se přednostně týká způsobu rekuperace a recyklace odpadového polyetyléntereftalátu spočívajícího v jeho smíchání v roztaveném stavu s aromatickým polykarbonátem, přednostně odvozeným z bisfenolu A, za podmínek a se zařízením, které byly popsány výše.

Tento způsob rekuperace a recyklace umožňuje výrobu polymerového materiálu obsahujícího kopolymer (blokový nebo statistický) s výhodnými vlastnostmi ve srovnání s původními recyklovanými materiály.

Například odpad z polyetyléntereftalátových lahví může být rekuperován a recyklován způsobem podle předloženého vynálezu smícháním s polykarbonátem z bisfenolu A v roztaveném stavu. Množství polykarbonátu je přednostně hmotnostně 30 až 50 % vzhledem k celkové hmotnosti směsi obou polymerů. Touto cestou se získá polymerový materiál obsahující polymery polyesteru a polykarbonátu mající T_g vyšší než 90°C , který je vhodný pro následující lití do forem a zpracování na polymerové výrobky a konečné produkty s vlastnostmi, které jsou zásadně srovnatelné s vlastnostmi podobných konečných produktů na bázi komerčního polyetyléntereftalátu.

Podle jiného přednostního provedení vynálezu každá ze složek a' a b', použitých při výše uvedeném způsobu, sestává hmotnostně z alespoň 50 % odpadového aromatického polykarbonátu nebo alespoň hmotnostně 50 % odpadového aromatického polyesteru.

Kopolymeru esteru a karbonátu získané předloženým způsobem podle vynálezu rekuperace a recyklace jsou přednostně blokové kopolymery, ve kterých bloky polyesteru mají střední molekulární hmotnost od

Termoplastické směsi, které mohou být získány způsobem podle vynálezu, by neměly být považovány jako omezené pouze na složky (a), (b) a (c), nýbrž mohou přídatně obsahovat jiné složky nebo přísady schopné dodávat zvláštní vlastnosti pro zvláštní účely. Mezi těmito mají zvláštní význam polymerové přísady mající ztužovací funkci. To jsou polymery, mající teplotu přechodu do sklovitého stavu (T_g) nižší než 0°C a mohou to být blokové polyolefiny nebo elastomery nebo roubované nebo zesítěné kopolymery nebo kopolymery pracovníkům v oboru známé jako jádro-skořepin

Během provádění způsobu podle vynálezu mohou tyto složky nebo přísady, zvláště polymerové přísady, být zavedeny do termoplastické polymerové směsi předběžným smícháním s jednou nebo několika výše uvedenými složkami (a), (b) nebo (c), nebo přímým přidáním ke směsi zmíněných složek, například ve tavicím nebo míchacím pásnu vytlačovacího stroje, až do vytvoření dispergované fáze ve hlavní polymerové matici, a nakonec také následujícím přidáním ke přípravě kopolymeru esteru a karbonátu, dalším mícháním, přednostně v roztaveném stavu.

Příklady takových polymerových ztužovacích látek jsou polybutadien, kopolymery butadienu a styrenu, butadien-akrylonitril, etylén-propylénové kaučuky, polyizobuten, polypropylén, polyetylén, nekonjugované terpolymery etylénu, propylénu a dienu (EPDM), polybutylakrylát a jiné elastomerové akrylové kopolymery, kopolymery etylénu a akrylové kyseliny atd. Jiné příklady ztužovacích činidel, vhodných pro polyestery podle vynálezu, jsou roubované kopolymery sestávající z lineární matrice složené z jednoho z výše uvedených polymerů nebo kopolymerů, ke kterému jsou připojeny bloky odvozené z polymerace polárních nebo polarizovatelných nenasycených sloučenin, jako jsou například akrylové nebo metakrylové estery nasycených alifatických alkoholů, vinylacetát, akrylonitril, styren a substituované styreny.

Tyto polymerové přísady mohou být ke směsí polyesteru a polykarbonátu podle vynálezu přidány ve hmotnostním množství až do 30 %, vzhledem ke hmotnosti složek (a), (b) a (c), a přednostně ve hmotnostním množství 10 až 25 %.

Ačkoliv všechny složky směsi mohou být přidány na začátku a přímo do míchací jednotky, v některých případech je výhodné úplně nebo částečně předběžně smíchat jednu ze složek (a), (b)

nebo (c) se případnou přídatnou polymerovou přísadou.

Stejně jako složky uvedené výše mohou termoplastické směsi podle předloženého vynálezu obsahovat další přísady jako například nukleační látky, stabilizátory, látky zpomalující hoření, látky zvyšující tekutost, antioxidační látky, pigmenty, nerostná plniva a vláknité vyztužné látky. Směsi nebo blokové kopolymery podle předloženého vynálezu mohou obsahovat nebo více obecně používaných přísad kombinovaných s polyestery užívanými v průmyslu, jakož i přísady užívané pro polykarbonáty nebo ztužení kaučuků když jsou přítomny ve směsi s jinými složkami. Tyto přísady jsou obecně známé průmyslníkům v průmyslu zpracování polyesterů a polykarbonátů a také jejich směsí za účelem dosažení zvláštních předností konečných výrobků nutných pro jejich určité použití.

Tak například nukleační látky vhodné pro PET, které mohou být použity ve směsích podle vynálezu, jsou sodné soli karboxylových kyselin.

Příklady stabilizátorů vhodných pro použití ve směsích podle vynálezu jsou kapalně fosforečnany a bráněné fenoly, fenoly, které mohou být přidány ke směsím podle vynálezu ve hmotnostním množství 0,05 až 2 %, vztaženo na hmotnost směsi jako celku. Typické antioxidační přísady na bázi bráněných fenolů jsou například komerční výrobky společnosti Ciba-Geigy mající značky IRGANOX^R a ULTRANOX^R.

Nerostná plniva, která mohou být použita pro zvýšení tuhosti termoplastických směsí obvykle sestávají z inertních solí, jako je slída, kaolin, síran vápenatý oxid titaničitý, mastek, kapkové sklo, síran hlinitý, vláknité a podobné výrobky.

Příklady vláknitých vyztužovacích látek, které mohou být použity podle vynálezu, jsou skleněná vlákna, minerální vlna, uhlíková vlákna, organická a anorganická vlákna vysoké pevnosti, kovová vlákna atd. Zvláště výhodná jsou skleněná vlákna, která mohou být nezpracovaná, nebo lépe zpracovaná silany nebo titanáty, jak je technikům a výrobcům vláken známo.

Vyztužné přísady mohou být použity ve množství nejvýše hmotnostně 50 %, přednostně nejvýše 30 %, vztaženo na hmotnost směsi jako celku.

Všechny z výše uvedených přísad i jiné složky vhodné pro

směsi podle vynálezu mohou být použity ve stejných podílech a se stejně uspokojivými výsledky smíchaný s kopolymerem blokového polyesteru a polykarbonátu, čehož se vynález rovněž týká.

Směsi získané způsobem podle předloženého vynálezu mohou být nezávisle na stupni transesterifikace, která je dosažena, samotné nebo smíchané s přísadami, zpracovány snadno vstřikováním nebo vytlačováním a jsou vhodné pro různé transformační technologie jako je vstřikování do forem, tepelné tvarování atd. Tyto směsi mají kombinaci vlastností, které je činí vhodnými k použití ve výrobě litých výrobků majících vysokou odolnost vůči rázům a pevnost spolu s dobrou odolností vůči teple.

Zvláště výhodné je, že způsob podle předloženého vynálezu umožňuje výrobu polymerových směsí, které v obecných zpracovatelských procesech zachovávají své složení a charakteristiky rozdělení pro velmi dlouhé časové období, což umožňuje různé přechody k roztavenému stavu bez velkých změn vlastností. Naproti tomu během přípravy podobných směsí a kopolymerů způsobem podle známého stavu techniky, například ve případě směsí získaných použitím tetrautoxidu titaničitého jako katalytické složky (c), nastávají nežádoucí parazitní reakce způsobující znehodnocení a znesnadňující řízení rychlosti transesterifikace s následující špatnou reprodukovatelností žádaných vlastností kopolymeru.

Tyto vlastnosti činí směsi získané způsobem podle vynálezu výhodnými pro použití v průmyslu dopravních vozidel, pro výrobu konečných produktů, které mohou být barveny v pecích, částí, které přicházejí do styku s motorem, příslušenství domácností, elektronických výrobků a technických výrobků tvaru nádob obecně, skříní, nádrží, panelů, desek, listů, tyčí a jiných tvarovaných výrobků majících složitější geometrii. Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezují. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Charakterizace kopolymerů polyesteru a polykarbonátu

Charakterizace kopolymerů polyesteru a polykarbonátu získaná v souhlase s následujícími příklady byla provedena užitím jednoho nebo několika způsobů dále uvedených.

- Rozpustnost v dichlórmetanu: množství asi 1 g zkoušeného vzorku se extrahuje dichlórmetanem při teplotě refluxu v zařízení Soxhlet po dobu 48 hodin. Na konci se zbytek usuší pod vakuem a zváží za účelem určení procentního podílu nerozpustného polymeru.
- Vnitřní viskozita: pro všechny zkoušené vzorky polymerů, PET, PC, a kopolymerů podle předloženého vynálezu se měření vnitřní viskozity provede v rozsahu 0,3 g až 1 g na 100 ml, při 25°C, ve směsi tetrachlórétanu a fenolu ve hmotnostním poměru 60/40.
- DSC diferenciální tepelná analýza: Na přístroji Perkin-Elmer DSC-7 pro měření teploty tání a teploty krystalizace.
- DMTA dynamicko-mechanická analýza: Na přístroji Polymer Laboratories DMTA pro měření teploty přechodu do sklovitého stavu T_g .
- VICAT: podle normy ASTM D-1525.
- Teplota tepelné distorze: podle normy ASTM D-648.
- Určení středních rozměrů bloku v kopolymeru: blokový kopolymer se podrobí selektivní degradaci přidáním 1 ml piperidinu k 1 g přesně zváženého degradovaného výrobku jerně rozemletého a suspendovaného ve 25 ml dichlórmetanu, načež se nechá reakce probíhat při míchání po dobu 1 hodiny při teplotě místnosti. Tímto způsobem se dosáhne selektivního rozrušení segmentů PC, což může být snadno ověřeno infračervenou spektroskopií na určitém množství roztoku měřením intenzity pásma karbonátu na 1774 cm^{-1} až do úplného zmizení. Když je rozrušení segmentů PC úplné, reakční směs se vlije do 75 ml metanolu pro úplnou rekuperaci také kratších segmentů PET, které mohly být rozpuštěny ve směsi dichlórmetanu a piperidinu. Směs se přefiltruje na přepážce a potom se usuší v peci pod vakuem. Takto získaný zbytek se zváží pro výpočet relativního procentního podílu bloků PET. Potom se změří vnitřní viskozita zbytku výše popsaným způsobem za účelem výpočtu střední molekulární hmotnosti bloků PET původně přítomných v kopolymeru.

Ve všech výše uvedených příkladech byly polymery podrobené vytlačování nebo jinému způsobu míchání v roztaveném stavu napřed usušeny v peci pod vakuem po dobu 16 hodin při 120°C.

Příprava samarium-tris(acetylacetonát)-u

100 ml vodného roztoku obsahujícího 7 g acetylacetonu (0,07 molu) se přidá k roztoku 3 g samariumtrichloridu (11,4 molu)

ve 100 ml vody. pH směsi se nastaví na hodnotu mezi 6,5 a 7 přidáním vodného roztoku KOH a celé množství směsi se míchá po dobu 8 hodin. Vytvořená sraženina se odfiltruje, promyje vodou a suší se při 60°C pod vakuem po dobu 14 hodin. Získaná pevná látka je dle důkazu samarium-tris(acetylacetonát) vzorce $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ při prakticky kvantitativním výtěžku vzhledem k počátečnímu samariu.

Příprava lanthan-tris(acetylacetonát)-u

Lanthan-tris(acetylacetonát) $\text{La}(\text{AcAc})_3$ byl připraven přesným opakováním způsobu použitého pro samarium-tris(acetylacetonát), avšak při použití 2,78 g lanthantrichloridu místo samariumtrichloridu. Výtěžek byl vzhledem k počátečnímu lanthanu kvantitativní.

Příprava bis(acetylacetonátu) olovnatého

100 ml vodného roztoku obsahujícího 7 g acetylacetonu (0,045 mol) se přidá k roztoku 4,3 g trihydrátu octanu olovnatého $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11,4 mmol) ve 100 ml vody. pH směsi se nastaví na hodnotu mezi 6,5 a 7 přidáním koncentrovaného vodného roztoku KOH a celá směs se míchá po dobu 8 hodin. Takto vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje vodou a usuší při 60°C pod vakuem po dobu 14 hodin. Získaná pevná látka je dle důkazu bis(acetylacetonát) olovnatý $\text{Pb}(\text{AcAc})_2$ s prakticky kvantitativním výtěžkem vzhledem k počátečnímu olovu.

Příklad 1

0,064 hmotnostního dílu komplexu samarium(acetylacetonát)₃ se přidá při míchání zasucha ke 100 hmotnostních dílů komerčního polyetyléntereftalátu ve formě granulí majícího vnitřní viskozitu 0,65 dl/g určenou výše popsáním způsobem.

Do vytlačovacího stroje MC 33 se dvěma šneky společnosti ICMA S. Giorgio, opatřeného gravimetrickým dávkovacím příslušenstvím, byly potom odděleně zavedeny tyto výrobky:

a) 70% polyetyléntereftalátu obsahujícího $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ připravený výše popsáním způsobem a b) 30% polykarbonátu majícího vnitřní viskozitu 0,61 dl/g určenou výše popsáním způsobem a dodávaného společností Enichem pod značkou Sinvet 250^R, přičemž procentní podíly se vztahují na celkovou hmotnost směs složek a) a b). Obsah samarium(acetylacetonát)-u ve směsi byl tudíž 0,045%.

Provozní podmínky vytlačovacího zařízení byly nastaveny na 265°C a 0,098 MPa při rychlosti šneku 100 ot/min a průchodu 4,5 kg/h. Za těchto podmínek byla střední doba prodlení roztažené směsi ve vytlačovacím zařízení rovná asi 56 sekund.

Výsledná směs byla po granulaci a dalším sušení v peci po dobu 16 hodin při 120°C za sucha smíchána s 0,4% :

směsí 1:1 hmotnostních dílů antioxidantních látek Ultrinox 626^R a Irganox 1010^R a potom znovu vytlačena stejným vytlačovacím zařízením a za stejných provozních podmínek uvedených výše, až na teplotu, která byla nařízena na 240°C.

Vytlačený a granulovaný materiál byl kopolymer polyesteru a polykarbonátu a byl potom vstřikován do formy a charakterizován podle způsobů uvedených výše. Výsledky jsou uvedeny ve sloupci 1 tabulky 1.

Příklady 2 a 3

Byly opakovány stejné postupy jako ve příkladu 1 při použití odlišných poměrů přiváděných PET a polykarbonátu uvedených ve sloupcích 2 a 3 tabulky 1 spolu s odpovídajícími výslednými charakteristikami.

Srovnávací příklady

Pro účely srovnání byly připraveny tři směsi COMP1, COMP2 a COMP3 sledováním stejného postupu a se stejnými množstvími PET a polykarbonátu užitými ve předešlých příkladech 1, 2 popřípadě 3, avšak bez přidání jakéhokoli katalyzátoru transesterifikace. Výsledné směsi byly po granulaci, usušení a přidání antioxidantních látek Ultrinox 626^R a Irganox 1010^R ve množstvích uvedených výše znovu vytlačeny při použití stejného vytlačovacího stroje a provozní teplotě nařízené na 260°C.

Výsledné charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 1.

Pro stejné účely srovnání byly dva vzorky ze stejného PET a stejného polykarbonátu použitých ve předešlých příkladech podrobeny stejnému zpracování dvojitým vytlačováním a granulací a potom charakterizovány v soulase s údaji v tabulce 1 ve sloupcích PET popřípadě PC.

Výsledky uvedené v tabulce 1 ukazují zvláštní výhody způsobu podle vynálezu. Kopolymer získaný podle příkladů 1, 2 a 3 ukazuje, že sestává z bloků PET a PC, jak může být dedukováno z nízkých hodnot vnitřní viskozity získaných

po selektivní degradaci. Tento polymer je současně homogenní, jak ukazuje přítomnost jediné hodnoty teploty T_g značně vyšší než u PET, zatímco vzorky získané ve srovnávacích příkladech COMP1, COMP2 a COMP3 jsou heterogenní a mají dvě hodnoty T_g , z nichž jedna je velmi blízká T_g PTE. To ukazuje, že heterogenní směsi získané bez použití katalytické složky (c) podle předloženého vynálezu radikálně mění tepelné vlastnosti k teplotám podobným oněm u PET, a nemohou být použity například pro balení kapalných látek při teplotách mezi 70 a 90°C, zatímco kopolymery získané podle příkladů 1, 2 a 3 pro tento účel mohou být použity.

Kopolymery podle vynálezu, zejména mající bloky PET obsahující průměrně více než 10 monomerových jednotek, mají také vyšší odolnost vůči rozpouštědlům ve srovnání se směsí podle srovnávacích příkladů a se samotnými polykarbonáty, jak ukazují výsledky týkající se rozpustnosti v dichlórmetanu. Pro další objasnění jsou tyto poslední výsledky také znázorněny ve formě grafu v obr.1, který ukazuje hodnoty rozpustnosti v dichlórmetanu rozličných vzorků připravených způsobem popsaným výše.

Příklady 4, 5 a 6

Předešlý příklad 2 byl opakován při sledování stejného postupu a při použití stejných množství rozličných složek, až na to, že byl přidán v rozličných množstvích podle hodnot v tabulce 2 katalyzátor transesterifikace. Tabulka 2 pro usnadnění porovnání výsledků také ukazuje údaje odpovídající předešlým příkladům 2 a COMP2.

Příklady 7 a 8

Výše uvedený příklad 2 byl opakován při sledování stejného postupu a při použití stejných množství rozličných složek, avšak při použití v každém případě jiné katalytické složky (c), jak je uvedeno v tabulce 3 dole. Byly zejména použity tyto katalyzátory, jejichž příprava byla popsána výše:

Příklad 7: lanthan-tris(acetylacetonát) $\text{La}(\text{AcAc})_3$

Příklad 8: bis(acetylacetonát olovnatý) $\text{Pb}(\text{AcAc})_2$.

K zajištění homogenních výsledků tabulka 3 také opakuje výsledky týkající se příkladu 2. Hmotnostní množství (phr = za hodinu) každého katalyzátoru v tabulce 3 ...

TABULKA 1

PŘÍKLADY		COMP 1	1	COMP 2	2	COMP 3	3	PC
SLOŽKY	JEDNOTKA	PEI						
PEI	(%)	100	70	50	50	30	30	0
PC	(%)	0	30	50	50	70	70	100
Sm(acetylacetonát) 3(*)	(phr)	0	0,015	0	0,015	0	0,015	0
ULTRANOX 626	(phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
IRGANOX 1010	(phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
VLASTNOST								
VICAT 5 Kg	(C°)	75	89	95	101	135	116	116
HDT 1.82 MPa	(C°)	63	70	76	81	104	94	123
Ig (I)	(C°)	84,0	94	86	109	87	128	144
Ig (II) (**)	(C°)	--	--	143	--	145	--	--
(kryst.) DSC1	(C°)	135	165	144	183	145	200	--
(roztav.) DSC	(C°)	250	235	249	232	249	230	--
AI (1.2 Kg, 275°C)	(g/10')	27,6	26,5	36,0	30,3	14,3	16,1	2,1
ozpustnost v CH ₂ Cl ₂	(%)	0	10	48	26	72	48	100
nitř. visk. komp.	(dl/g)	0,65	0,60	0,60	0,55	0,61	0,61	0,61
Vnit. visk. PET bloku	(dl/g)	0,65	0,33	0,60	0,28	0,58	0,26	--

(*) Množství v phr pro katalyzátor, ULTRANOX 626 a IRGANOX 1010 jsou vztažena v každém příkladu na 100 hmotnostních dílů směsi sestávající z PET a PC.

(**) Přečod při vyšší teplotě v heterogenních směsích, ve vztahu k fázím bohatým na PC.

TABULKA 2

PŘÍKLADY		COMP 2	4	5	2	6
SLOŽKY	JEDNOTKA					
PET	(%)	50	50	50	50	50
PC	(%)	50	50	50	50	50
Sm(Acetylacetonát) 3 (*)	(phr)	0	0,015	0,030	0,045	0,090
ULTRANOX 626 (*)	(phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
IRGANOX 1010 (*)	(phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
VLASTNOST						
VICAT 5 Kg		95	98	105	101	101
HDT 1.82 MPa	(°C)	76	78	81	81	81
Tg (I)	(°C)	86	90	97	109	109
Tg (II) (**)	(°C)	143	--	--	--	--
T (kryst.) DSC	(°C)	144	143	177	183	194
T (roztav.) DSC	(°C)	249	248	238	232	232
MF (1.2 Kg, 275°C)	(g/10')	36	30	31	30	33
Rozpustnost v CH ₂ Cl ₂	(%)	48	45	29	26	23
Vnitř. viskozita	(dl/g)	0,60	0,63	0,62	0,55	0,59

(*) Množství v phr pro katalyzátor, ULTRANOX 626 a IRGANOX 1010 jsou vztažena v každém příkladu na 100 hmotnostních dílů směsi sestávající z PET a PC.

(**) Přejed při vyšší teplotě v heterogenních směsích, ve vztahu k fázím bohatým na PC.

TABULKA 3

PŘÍKLADY		2	7	8
SLCŽKY	JEDNOTKA			
PET	(%)	50	50	50
PC	(%)	50	50	50
Katalyzátor		Sm(AcAc) ₃	La(AcAc) ₃	Pb(AcAc) ₂
Množství	(phr)	0,045	0,045	0,037
ULTRANOX 626 (*)	(phr)	0,3	0,3	0,3
IRGANOX 1010 (*)	(phr)	0,3	0,3	0,3
VLASTNOST				
VICAT 5 Kg	(C°)	101	108	106
HDT 1.82 MPa	(C°)	81	80	80
Tg	(C°)	109	111	111
MFI (1.2 Kg, 275°C)	(g/10')	30	29	18
Rozpustnost v CH ₂ Cl ₂	(%)	26	24	23
Vnitř. viskozita	(dl/g)	0,55	0,53	0,59

(*) Množství v phr pro katalyzátor, ULTRANOX 626 a IRGANOX 1010 jsou vztažena v každém příkladu na 100 hmotnostních dílů směsi sestávající z PET a PC.

Příklady 9 a COMP9

Byl opakován příklad 1 při použití stejného postupu a stejného zařízení, avšak byl použit recyklovaný polyetylen-tereftalát ze zásobníků nápojů mající vnitřní viskozitu 0,83 dl/g, určenou způsobem popsáným výše, místo komerčního PET ve formě granulí. Recyklovaný PET byl rozdrcen na střední velikost zrn 2 až 3 mm před smícháním za sucha s katalyzátorem. Katalyzátor Sm(AcAc)₃ a polykarbonát jsou stejné a ve stejných množstvích jako ve příkladu 1. Charakteristiky získaného kopolymeru jsou uvedeny v tabulce 4.

Pro účely srovnání byl druhý vzorek stejného recyklovaného PET zpracován stejným způsobem (dvojím vytlačováním), avšak bez kroku smíchání s katalyzátorem za sucha. Takto získaná polymerová směs měla charakteristiky uvedené v tabulce 4 ve sloupci COMP10.

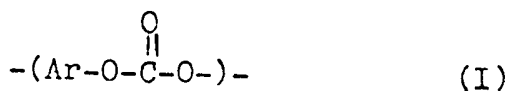
TABULKA 4

PŘÍKLADY		9	COMP 9
SLOŽKY	JEDNOTKA		
PET (recyklovaný)	(%)	50	50
PC	(%)	50	50
Sm(AcAc) ₃	(phr)	0,045	-
ULTRANOX 626 (*)	(phr)	0,3	0,3
IRGANOX 1010 (*)	(phr)	0,3	0,3
VLASTNOST			
VICAT 5 Kg	(C°)	103	91
HDT 1.82 MPa	(C°)	84	75
T ((kryst.) DSC	(C°)	183	144
T (roztav.) DSC	(C°)	236	245
MFI (1.2 Kg, 275°C)	(g/10')	19	20
Rozpustnost v CH ₂ Cl ₂	(%)	27	50
Vnitř. viskozita	(dl/g)	0,69	0,63

(*) Množství v phr pro katalyzátor, ULTRANOX 626 a IRGANOX 1010 jsou vztažena v každém příkladu na 100 hmotnostních dílů směsi sestávající z PET a PC.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy kompatibilní termoplastické polymerové směsi homogenní v roztaveném stavu z polyesterů a polykarbonátů mající zlepšenou kombinaci mechanických, chemických, tepelných a elektrických vlastností a vysokou stabilitu během zpracování v roztaveném stavu, vyznačující se tím, že se v roztaveném stavu uvedou do styku a) alespoň jeden aromatický polykarbonát v základu sestávající z opakovaných jednotek vzorce I



kde "Ar" je dvojmocný aromatický radikál mající od 6 do 30 atomů uhlíku, odvozený ze sloučeniny mající dvě fenolové hydroxylové skupiny, b) alespoň jeden aromatický polyester, po dobu dostatečnou pro homogenizaci roztavené směsi látek (a) a (b) za přítomnosti katalytické složky (c) obsahující alespoň jednu sůl nebo komplex kovu zvolené ze skupiny zahrnující i) soli nebo komplexy kovu zvolené ze skupiny zahrnující lanthan a jiné prvky ze skupiny lanthanidů (nebo kovů vzácných zemin), jejichž atomová čísla jsou v periodické tabulce v rozsahu od 58 do 71, kteréžto soli nebo komplexy kovu jsou rozpustné v látce (a) i v látce (b) nebo ve směsi látek (a) a (b) v roztaveném stavu, ii) soli nebo komplexy kovu zvolené ze skupiny IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky, nebo transitních kovů, jejichž soli nebo komplexy jsou rozpustné v látce (a) i (b) nebo ve směsi látek (a) a (b) v roztaveném stavu, a obsahující alespoň jeden aniont odvozený od karboxylové kyseliny, nebo dvouzubý aniontový ligand, kterážto katalytická složka (c) se přidá ve množství od 0,005 do 0,5 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů směsi látek (a) a (b).

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že sůl nebo komplex kovu (i) jsou zvoleny ze skupiny zahrnující lanthan, neodým, praseodým, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium a lutecium.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že kov je lanthan, cer, samarium nebo europium.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalytická složka (c) je zvolena ze skupiny zahrnující organické soli vzorce II



kde každé Y nezávisle představuje organický aniont odvozený od alifatické, cykloalifatické nebo aromatické karboxylové skupiny, M je kov zvolený z kovů skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky nebo z tranzitních kovů nebo kovů ze skupiny lanthanidů, každé L je nezávisle neutrální ligand, "p" je stav oxidace kovu M a může být celé číslo od 2 do 4 v závislosti na M, a "q" je celé číslo takové, že součet "p + q" je celé číslo od "p" do 8 včetně.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že M je zvolen ze skupiny zahrnující germanium, cín, olovo, lanthan, cer, samarium a europium.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalytická složka (c) je zvolena ze skupiny zahrnující komplexy kovů vzorce III



kde M' je kov zvolený z kovů skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky nebo z tranzitních kovů nebo z kovů skupiny lanthanidů, každé L' je nezávisle neutrální ligand, B je dvou vazný aniontový ligand, "i" je stav oxidace kovu M' a je to celé číslo od 2 do 4 v závislosti na kovu M', a "j" je celé číslo takové, že "2i + j" má hodnotu od "2i" do 8, přednostně od "2i" do 6 včetně.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že M' je zvolen ze skupiny zahrnující germanium, cín, olovo, lanthan, cer, samarium a europium.

8. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že kov M' ve vzorci III je zvolen ze skupiny zahrnující olovo, lanthan, samarium a europium.

9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 6 až 8, vyznačující se tím, že dvou vazný aniontový ligand B ve vzorci III je zvolen ze skupiny zahrnující acetylsalicylan, acetylacetonan, ortoformylfenolan, 2-pyridylkarboxylan, aminoctan, 3-aminopropionan a 2-aminofenolan.

10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 6 až 9, vyznačující se tím, že komplex kovu vzorce III je zvolen ze skupiny zahrnující La(acetylacetonan)₃, Pb(acetylacetonan)₃, Eu(acetylacetonan)₃-dipyridyl, Eu(2-formylfenolan)₃, Sm(acetylacetonan)₃,

$\text{Sm}(\text{acetylacetonan})_3$ dipyridyl, $\text{Sm}(2\text{-formylfenolan})_3$, a $\text{La}(2\text{-formylfenolan})_3$.

11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, vyznačující se tím, že katalytická složka se přidá ve množství 0,01 až 0,1 % hmotnosti vzhledem ke hmotnosti směsi sestávající z látek (a) a (b).
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, vyznačující se tím, že aromatický polykarbonát (a) je polykarbonát odvozený z kondenzace bisfenolu, přednostně bisfenolu A s prekurzorem karbonové kyseliny.
13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, vyznačující se tím, že aromatický polyester (b) je polyethyltereftalát.
14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr mezi aromatickým polykarbonátem (a) a aromatickým polyesterem (b) je mezi 10/90 a 90/10.
15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 14, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr mezi aromatickým polykarbonátem (a) a aromatickým polyesterem (b) je mezi 15/85 a 40/60.
16. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 15, vyznačující se tím, že styk složek (a) a (b) se provede jejich smícháním v roztaveném stavu při teplotách mezi 200 a 300°C po dobu od 0,5 do 10 minut.
17. Způsob podle nároku 16, vyznačující se tím, že smíchání složek (a) a (b) v roztaveném stavu se provede v jedno- nebo dvouřnekovém vytlačovacím stroji po dobu od 0,5 do 5 minut.
18. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 17, vyznačující se tím, že katalytická složka (c) se smíchá za sucha s jednou ze složek (a) a (b), přednostně se složkou (b), a výsledná směs se smíchá v roztaveném stavu se zbývající složkou (b) nebo (a).
19. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 18, vyznačující se tím, že do termoplastické polymerové směsi se přidá během nebo po smíchání složek (a), (b) a (c) alespoň jedna další polymerová přísada.
20. Způsob podle nároku 19, vyznačující se tím, že polymerová přísada se přidá ve množství do hmotnostně 30 %, vzhledem k celkové hmotnosti složek (a) a (b).
21. Termoplastická polymerová směs hlavně sestávající z kopolymeru esteru a karbonátu, vyznačující se tím, že je připravena způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 20

22. Termoplastická polymerová směs podle nároku 21, vyznačující se tím, že kopolymer esteru a karbonátu je blokový kopolymer.
23. Termoplastická polymerová směs podle nároku 22, vyznačující se tím že kopolymer sestává z bloků polykarbonátu z bisfenolu A a z bloků z polyetyléntereftalátu (PET), jejichž hmotnostní poměr je mezi 15/85 a 40/60 a střední molekulární hmotnost bloků PET je mezi 2000 a 15000.
24. Způsob rekuperace a recyklace odpadového aromatického polykarbonátu a/nebo polyesteru pro získání kopolymeru esteru a karbonátu, vyznačující se tím, že se v roztaveném stavu uvedou do styku (a') alespoň jeden aromatický polykarbonát sestávající z opakovaných jednotek obsažených ve vzorci I definovaných v nároku 1, (b') alespoň jeden aromatický polyester, po dobu, která je alespoň dostatečná pro homogenizaci roztavené směsi složek (a') a (b'), za přítomnosti katalytické složky (c) sestávající z alespoň jedné soli nebo komplexu kovu zvolených z následujících skupin:
- 1) soli nebo komplexy kovu zvoleného ze skupiny zahrnující lanthan a jiné prvky ze skupiny lanthanidů (nebo kovů vzácných zemin), jejichž atomová čísla jsou mezi 58 a 71 v periodické tabulce, kteréžto soli nebo komplexy kovu jsou rozpustné ve složkách (a') i (b') nebo ve směsi (a') a (b') v roztaveném stavu,
 - ii) soli nebo komplexy kovu zvoleného ze skupin IIA, IIIA, IVA, VA periodické tabulky, nebo tranzitních kovů, jejichž soli nebo komplexy jsou rozpustné ve složkách (a') i (b') nebo ve směsi (a') a (b') v roztaveném stavu, a obsahující alespoň jeden aniont odvozený od karboxylové kyseliny, nebo dvou vazný aniontový ligand, kteréžto katalytická složka (c) se přidá ve množství od 0,005 do 0,5 hmotnostního dílu na 100 dílů hmotnostních směsi sestávající ze složek (a') a (b'), z nichž alespoň jedna sestává úplně nebo částečně ze zmíněného odpadního aromatického polykarbonátu popřípadě polyesteru.
25. Způsob podle nároku 24 pro rekuperaci a recyklaci odpadního polyetyléntereftalátu (PET), vyznačující se tím, že složka (b') sestává úplně nebo částečně z odpadního polyetyléntereftalátu.
26. Způsob podle nároku 24 nebo 25, vyznačující se tím, že každá ze složek (a') a (b') sestává alespoň z 50% hmotnostních z odpadního aromatického polykarbonátu popřípadě z aromatického polyesteru.