



(51) МПК

C08L 69/00 (2006.01)*C08L 51/04* (2006.01)*C08K 5/34* (2006.01)*C08K 5/523* (2006.01)*B29C 51/02* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008141448/05, 09.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.03.2006 DE 102006012988.1

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2010 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 10.01.2012 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005/009970 A1, 13.01.2005. RU 2173417
C2, 10.09.2001. US 2002147261 A1, 10.10.2002.
US 6767944 B2, 27.07.2004. RU 2133671 C1,
27.07.1999. RU 2174069 C2, 27.09.2001. US
6828366 B2, 07.12.2004.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.10.2008(86) Заявка РСТ:
EP 2007/002064 (09.03.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/107255 (27.09.2007)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ВЕНЦ Экхард (DE),
ЭККЕЛЬ Томас (DE),
БУХХОЛЬЦ Вера (DE),
ВИТТМАНН Дитер (DE),
ТЮРМЕР Буркхард (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОЛИКАРБОНАТНЫЕ СОСТАВЫ, КОТОРЫЕ МОДИФИЦИРОВАНЫ
В ЧАСТИ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к огнезащитным поликарбонатным композициям с модифицированной ударной вязкостью, использованным для получения формованных изделий. Композиция содержит, мас.ч.: А) 40-78 разветвленного ароматического поликарбоната и/или разветвленного ароматического полиэфиркарбоната; В) 1-25 привитого сополимера; С) 9-18 талька; D) 11-20 олигофосфата на основе бисфенола А как

фосфорсодержащего огнезащитного средства; Е) 0-3 политетрафторэтилена в качестве добавки для предотвращения образования капель и F) 0-1,5 термопластичного винилового (со)полимера и/или полиалкилентерефталата. Соплимер (В) получают из В.1) 5-95% мас. одного или нескольких виниловых мономеров на В.2) 95-5% мас. одной или нескольких привитых основ, выбранных из группы силиконовых каучуков (В.2.1) и силикон-акрилатных каучуков (В.2.2),

причем привитая основа имеет температуру стеклования $<10^{\circ}\text{C}$. Изобретение позволяет получать композиции с отличной огнестойкостью прочностью и высокой теплостойкостью, а

также отвечает высоким противопожарным техническим требованиям в соответствии со стандартами ASTM E162 и ASTM E662. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 3 9 1 0 6 C 2

RU 2 4 3 9 1 0 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)*C08L 51/04* (2006.01)*C08K 5/34* (2006.01)*C08K 5/523* (2006.01)*B29C 51/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008141448/05, 09.03.2007**(24) Effective date for property rights:
09.03.2007

Priority:

(30) Priority:
22.03.2006 DE 102006012988.1(43) Application published: **27.04.2010 Bull. 12**(45) Date of publication: **10.01.2012 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **22.10.2008**(86) PCT application:
EP 2007/002064 (09.03.2007)(87) PCT publication:
WO 2007/107255 (27.09.2007)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**VENTs Ehhkhard (DE),
EhKKEL' Tomas (DE),
BUKhKhOL'Ts Vera (DE),
VITTMANN Diter (DE),
TJuRMER Burkhard (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**(54) FIRE-RETARDANT POLYCARBONATE COMPOSITIONS WITH MODIFIED IMPACT STRENGTH**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains the following in pts.wt: A) 40-78 branched aromatic polycarbonate and/or branched aromatic polyether carbonate; B) 1-25 graft copolymer; C) 9-18 talc; D) 11-20 oligophosphate based on bisphenol A as phosphorus-containing fire-retardant agent; E) 0-3 polytetrafluoroethylene as an additive for preventing droplet formation, and F) 0-1.5 thermoplastic vinyl (co)polymer and/or polyalkylene terephthalate. Copolymer (B) is obtained from B.1) 5-95 wt % one

or more vinyl monomers per B.2) 95-5 wt % one or more graft bases selected from silicon rubber (B.2.1) and silicon-acrylate rubber (B.2.2), wherein the graft base has glass transition temperature lower than 10°C.

EFFECT: invention enables to obtain a composition with excellent fire resistance and high heat resistance, meets high fire-prevention technical requirements according to ASTM E162 and ASTM E662 standards.

11 cl, 1 tbl, 20 ex

Настоящее изобретение касается модифицированных в части ударной вязкости поликарбонатных составов, которые удовлетворяют высоким техническим требованиям в части пожарной безопасности, способа их получения, их применения для получения формованных изделий.

В японской заявке на патент JP-A 11199768 описаны поликарбонатные/акрилонитрил-бутадиен-стирольные композиции (PC/ABS-Blends), которые с целью невоспламеняемости дополнены мономерными и олигомерными эфирами фосфорной кислоты, причем невоспламеняемость четко улучшается за счет добавления неорганического наполнителя, как, например, талька. Реализуемое таким образом сокращение содержания фосфата при сохранении в неизменном виде свойства невоспламеняемости является, однако, недостаточным для достижения значений вязкости расплава, которые необходимы для случаев использования процесса экструдирования. Кроме того, неорганический наполнитель, в общем и целом, действует отрицательно на механические свойства, в частности на вязкость полимерных композиций.

В патентной заявке США US-A 5849827 и в международной заявке WO 99/07782 речь идет о формовочных массах PC/ABS, которые с целью невоспламеняемости содержат олигофосфат, базирующийся на резорцине или соответственно на бисфеноле-А, причем время до прекращения горения после удаления источника пламени четко сокращается вследствие добавления наношкальных неорганических материалов в небольших концентрациях. Однако и описанные здесь формовочные массы не обладают стабильностью расплава, которая была бы достаточной для использования в процессе экструдирования.

В международной заявке WO 99/57198 дается описание формовочных масс PC/ABS, которые - с целью невоспламеняемости - содержат олигофосфат, являющийся производным от резорцина, и отличаются очень низким содержанием тефлона, составляющим только 0,1% мас., что соответствует содержанию фтора 0,076%. В формовочных массах используют линейные и разветвленные поликарбонаты с большим молекулярным весом (31,000 или соответственно 32,000 г/моль). Реологические свойства описанных формовочных масс (MVR) допускают переработку способом экструзии. Правда, формовочные массы отличаются слабостью в части характеристики ESC и теплостойкости, в частности, тогда, когда используется достаточное количество огнезащитного средства, для того чтобы достичь достаточной степени невоспламеняемости также и в случае тонких стенок.

В патентной заявке США US 2002/0077417 A1 раскрываются невоспламеняющиеся поликарбонатные составы смол из разветвленного поликарбоната, привитого сополимера, являющегося композицией силикона и акрилата, из олигомерного эфира фосфорной кислоты, политетрафторэтилена и, при необходимости, из талька. Олигомерные эфиры фосфорной кислоты типа BDP (разлагаемые микроорганизмами) не раскрываются.

Международная заявка WO 02/100948 A1 раскрывает термопластичные формовочные массы, содержащие разветвленный поликарбонат, привитой полимер, тальк со средним размером частиц менее 1000 нм, а также, при необходимости, олигофосфаты, виниловые сополимеры и средства против капель. Международная заявка WO 01/48074 A1 раскрывает термопластичные формовочные массы, содержащие разветвленный поликарбонат, привитой полимер, тальк особой чистоты, а также, при необходимости, олигофосфаты, виниловые сополимеры и средства против капель.

Задача настоящего изобретения состояла в изготовлении формовочной массы, свободной от хлора и брома, которая выполняет как особенно высокие требования в части невоспламеняемости, так и требования, предъявляемые к материалам, применяемым в американских рельсовых транспортных средствах (Docket 90 A), и на основании высокой стабильности расплава может подвергаться переработке способом экструзии. В частности, формовочная масса согласно Docket 90 A не должна демонстрировать в ASTM E 162 стекание по каплям при горении, а должна иметь индекс растекания I_s , составляющий менее 35, а также в соответствии с ASTM E 162 иметь малую плотность дымового газа (D_s 1,5 мин <100 и D_s 4 мин <200). Формовочные массы должны одновременно иметь модуль упругости при растяжении, составляющий, по меньшей мере, 3500 Н/мм^2 , для обеспечения достаточной механической прочности.

Неожиданно было обнаружено, что композиции, которые содержат:

А) 40-95, предпочтительным образом, 60-85, особенно предпочтительным образом, 65-78 мас. частей разветвленного ароматического поликарбоната и/или разветвленного ароматического полиэфирного карбоната,

В) 1-25, предпочтительным образом, 2-9, особенно предпочтительным образом, 4-8, совершенно особенно предпочтительным образом, 4,7-6,6 массовых частей привитого сополимера, который содержит одну или несколько привитых основ (В.2), выбранных из группы силиконовых каучуков (В.2.1) и силикон-акрилатовых каучуков (В.2.2),

С) 9-18, предпочтительным образом, 10-15, особенно предпочтительным образом, 10-12 мас. частей талька,

Д) 11-20, предпочтительным образом, 11-17, особенно предпочтительным образом, 13-16 мас. частей огнезащитного средства, содержащего фосфор,

Е) 0-3, предпочтительным образом, 0,01-1, особенно предпочтительным образом, 0,1-0,6 мас. частей добавки для предотвращения образования капель,

Ф) 0-1,5, предпочтительным образом, 0-1 мас. частей термопластичного винилового (со)полимера (F.1) и/или полиалкилентерефталата (F.2), особенно предпочтительным является состав, свободный от термопластичных виниловых (со)полимеров (F.1) и/или полиалкилентерефталатов (F.2),

причем все данные по мас. частям в настоящей заявке нормированы таким образом, что сумма мас. частей всех компонентов в композиции дает 100, имеет желаемый профиль свойств.

Компонент А

Пригодные в соответствии с изобретением разветвленные ароматические поликарбонаты и/или разветвленные ароматические полиэфирные карбонаты в соответствии с компонентом А известны из литературы или же могут изготавливаться в соответствии с известными из литературы способами (относительно получения ароматических поликарбонатов смотри, например, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, а также немецкую акцептованную заявку DE-AS 1495626, немецкие заявки на патент DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; относительно получения ароматических полиэфирных карбонатов, например, немецкая заявка на патент DE-A 3077934).

Получение ароматических поли(эфирных) карбонатов осуществляют, например, путем взаимодействия дифенолов с галогенидами угольной кислоты, предпочтительным образом, с фосгеном, и/или с ароматическими дигалогензамещенными соединениями дикарбоновой кислоты, предпочтительным образом, с дигалогензамещенными соединениями бензолдикарбоновой кислоты при

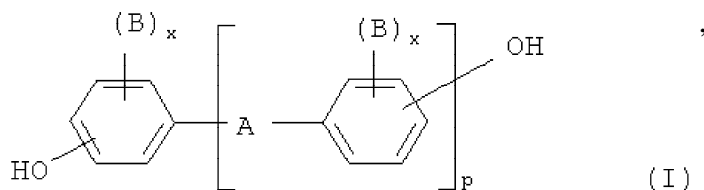
использовании межфазного способа, при необходимости, при использовании агентов обрыва цепи, например монофенолов, и при использовании трифункциональных или тетрафункциональных фенольных разветвителей, которые могут содержать в качестве активных функциональных групп также и аминofункциональные, причем
 5 разветвление в этом случае происходит через амидные связи. В качестве разветвителей пригодными являются, например, трифенолы или тетрафенолы и, предпочтительным образом, также такие фенольные разветвители, которые имеют, по меньшей мере, три функциональные группы со ступенчатой реактивностью, пригодные для реакции
 10 конденсации. Пригодным в качестве разветвителя является 1,1,1-трис-(п-гидроксифенил)этан.

Особенно предпочтительным для использования в качестве разветвителя является изатинбискрезол.

Разветвители используются в количестве от 0,01 до 5% мол., предпочтительным образом, в количестве от 0,02 до 2% мол., в частности в количестве от 0,05 до 1% мол., особенно предпочтительным образом, в количестве от 0,1 до 0,5% мол., по отношению к сумме, состоящей из дифенола и разветвителя в поли(эфирном) карбонате.

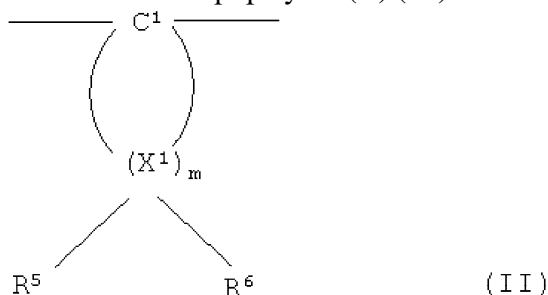
В соответствии с изобретением пригодные разветвленные поликарбонаты можно также получать по известному способу полимеризации расплава путем взаимодействия дифенольных соединений с дифенилкарбонатом при использовании названных выше разветвителей и агентов обрыва цепи.

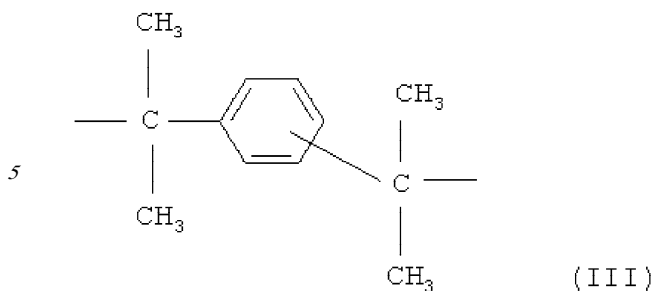
Дифенолы, которые используют для получения разветвленных ароматических поликарбонатов и/или ароматических полиэфирных карбонатов, представляют собой, предпочтительным образом, такие, которые отражены в формуле (I).



причем

35 А простая связь, C₁ до C₅-алкилен, C₂ до C₅-алкилиден, C₅ до C₆-циклоалкилиден, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ до C₁₂-арилен, могут конденсироваться с другим ароматическим кольцом, при необходимости, содержащим гетероатомы, или остаток формулы (II) (III)





10 В соответствии, C_1 до C_{12} -алкил, предпочтительным образом, метил, галоген, предпочтительным образом, хлор и/или бром,

х соответственно, независимо друг от друга 0, 1 или 2,
р означает 1 или 0, и

15 R^5 и R^6 для каждого X^1 могут выбираться индивидуально, независимо друг от друга означают водород или C_1 до C_6 -алкил, предпочтительным образом, водород, метил или этил,

X^1 углерод и

т означает целое число от 4 до 7, предпочтительным образом, 4 или 5, при условии,
20 что, по меньшей мере, на одном атоме X^1 , R^5 и R^6 являются одновременно алкилом.

Предпочтительными дифенолами являются гидрохинон, резорцин, дигидроксидифенолы, бис-(гидроксифенил)- C_1 - C_5 -алканы, бис-(гидрокси-фенил)- C_5 - C_6 -циклоалканы, бис-(гидроксифенил)-простой эфир, бис-(гидроксифенил)-сульфоксиды,
25 бис-(гидроксифенил)-кетоны, бис-(гидроксифенил)-сульфоны и α,α -бис-(гидроксифенил)-диизопропилбензолы, а также их бромированные в ядро и/или хлорированные в ядро производные.

Особенно предпочтительными дифенолами являются 4,4'-дигидроксидифенил, бисфенол - А, 2,4-бис(4-гидроксифенил)-2-метилбутан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-
30 циклогексан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-3.3.5-триметилциклогексан, 4,4'-дигидроксидифенилсульфид, 4,4'-дигидроксидифенилсульфон, а также их ди- и тетрабромированные или хлорированные производные, как, например, 2,2-бис(3-хлор-4-гидроксифенил)-пропан, 2,2-бис-(3,5-дихлор-4-гидроксифенил)-пропан или 2,2-
35 бис-(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-пропан. В частности, предпочтительным является 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан (бисфенол-А).

Дифенолы могут использоваться отдельно или в виде любых смесей. Дифенолы известны из литературы или могут быть получены согласно способам, которые известны из литературы.

40 Агенты обрыва цепи, которые являются пригодными для получения термопластичных ароматических разветвленных поликарбонатов, представляют собой, например, фенол, п-хлорфенол, п-трет.-бутилфенол или 2,4,6-трибромфенол, а также имеющие длинную цепь алкилфенолы, как, например, 4-(1,3-тетраметилбутил)-
45 фенол в соответствии с немецкой заявкой на патент DE-A 2842005 или моноалкилфенол или соответственно диалкилфенолы, в совокупности с 8-20 С-атомами в алкильных заместителях, как, например, 3,5-ди-трет.-бутилфенол, п-изо-октилфенол, п-трет.-октилфенол, п-додецилфенол и 2-(3,5-диметилгептил)-фенол. Количество используемых агентов обрыва цепи составляет, в общем и целом,
50 между 0,5% мол. и 10% мол. по отношению к молярной сумме соответствующих используемых дифенолов.

В качестве агентов обрыва цепи, которые используют для получения ароматических полиэфирных карбонатов, могут быть приняты во внимание, кроме

уже названных монофенолов, еще и их эфиры хлоругольной кислоты, а также хлорангидриды ароматических монокарбоновых кислот, которые, при необходимости, могут быть замещены алкильными группами C_1-C_{22} или атомами галогена, а также хлоридами алифатической монокарбоновой кислоты C_2-C_{22} .

Количество агентов обрыва цепи составляет, смотря по обстоятельствам, от 0,1 до 10% мол., по отношению - в случае фенольных агентов обрыва цепи - к молям дифенолов, а в случае агентов обрыва цепи хлоридов монокарбоновой кислоты - к молям дихлоридов дикарбоновой кислоты.

Ароматические полиэфиркарбонаты могут содержать также встроенные ароматические гидроксикислоты.

В термопластичных ароматических полиэфиркарбонатах процент содержания карбонатных структурных образований может варьироваться как угодно.

Предпочтительным образом, процент содержания карбонатных групп составляет вплоть до 100% мол., в частности вплоть до 80% мол., особое предпочтение отдается проценту содержания, который составляет вплоть до 50% мол. по отношению к сумме эфирных групп и карбонатных групп. Как эфирная доля, так и карбонатная доля ароматических полиэфиркарбонатов может быть представлена в форме блоков или же как распределенная статически в поликонденсате.

Термопластичные ароматические разветвленные поликарбонаты и полиэфирные карбонаты могут использоваться самостоятельно или в любой смеси.

Предпочтительные составы по изобретению свободны от линейных поликарбонатов и полиэфирных карбонатов.

Значения относительной вязкости растворов пригодных поли (эфирных) карбонатов по изобретению лежат в диапазоне от 1,20 до 1,50, предпочтительным образом, от 1,24 до 1,40, в частности от 1,25 до 1,35, замеренные в CH_2Cl_2 , как растворителе, при 25°C и при концентрации, равной 0,5 г/100 мл.

Компонент В

Компонент 'В' содержит один или несколько привитых полимеризатов:

В.1 от 5 до 95, предпочтительным образом, от 10 до 90% мас. одного или нескольких виниловых мономеров,

В.2 от 95 до 5, предпочтительным образом, от 90 до 10% мас. одного или нескольких привитых основ, выбранных из группы силиконовых каучуков (В.2.1) и силиконо-акрилатных каучуков (В.2.2).

Привитые сополимеры В получают с помощью радикальной полимеризации, например путем эмульсионной, суспензионной полимеризации или путем полимеризации в растворе, в массе, предпочтительным образом, с помощью эмульсионной полимеризации или полимеризации в массе.

Пригодными мономерами В.1 являются виниловые мономеры, такие как виниловые ароматические соединения и/или замещенные в ядре виниловые ароматические соединения (такие, как стирол, α -метилстирол, п-метилстирол, п-хлорстирол), (C_1-C_8) -алкильный эфир метакриловой кислоты (как, например, метилметакрилат, этилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, аллилметакрилат), (C_1-C_8) -алкильный эфир акриловой кислоты (как, например, метилакрилат, этилакрилат, н-бутилакрилат, трет.-бутилакрилат), органические кислоты (такие, как акриловая кислота, метакриловая кислота), и/или винилцианиды (как, например, акрилонитрил и метакрилонитрил), и/или производные (как, например, ангидриды и имиды) ненасыщенных карбоновых кислот (например, ангидрид малеиновой кислоты и N-фенил-малеинимид) Эти виниловые мономеры могут находить применение самостоятельно или в смесях, по

меньшей мере, двух мономеров.

Предпочтительные мономеры В.1 выбраны, по меньшей мере, из одного из мономеров - стирола, α -метилстирола, метилметакрилата, н-бутилакрилата и акрилонитрила. Особенно предпочтительным образом, в качестве мономера В.1
5 используется метилметакрилат.

Температуры перехода в стеклообразное состояние привитой основы В.2 составляет $<10^{\circ}\text{C}$, предпочтительным образом, $<0^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительным образом, $<-20^{\circ}\text{C}$. Привитая основа В.2 имеет, в общем и целом, средний размер частиц
10 (значение d_{50}) от 0,05 до 10 мкм; предпочтительным образом, от 0,06 до 5 мкм, особенно предпочтительным образом, от 0,08 до 1 мкм.

Средний размер частиц d_{50} является диаметром, выше и ниже которого, смотря по обстоятельствам, располагаются 50% мас. частиц. Его можно определить с помощью измерений в ультрацентрифуге (W.Scholtan, H.Lange, Kolloid, Z. и Z.Polymere 250 (1972),
15 782-796).

Пригодными силиконовыми каучуками согласно В.2.1 являются силиконовые каучуки с участками, активными в части привитости, метод изготовления которых описан, например, в патентах США US 2891920, US 3294725, в немецкой выложенной
20 заявке DE-OS 3631540, в европейских патентах EP 249964, EP 430134 и в патенте США US 4888388.

Силиконовый каучук согласно В.2.1, предпочтительным образом, получают посредством эмульсионной полимеризации, в которой используют силоксановые
25 мономерные структурные элементы, вещества, образующие поперечные связи в соединении, и средства разветвления структуры полимера (IV), а также, при необходимости, средства прививки (V).

В качестве силоксановых мономерных структурных элементов находят, например, применение имеющие преимущество диметилсилоксан или циклические
30 органосилоксаны, по меньшей мере, с тремя кольцевыми звеньями, предпочтительным образом, с 3-6 кольцевыми звеньями, как, например, имеющие преимущество гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, декаметилциклопентасилоксан, додекаметилциклогексасилоксан, триметил-трифенил-циклотрисилоксаны, тетраметил-тетрафенил-циклотетрасилоксаны,
35 октафенилциклотетрасилоксан.

Органосилоксановые мономеры могут использоваться самостоятельно или в форме смесей из двух или более мономеров. Силиконовый каучук содержит, предпочтительным образом, не меньше чем 50% мас. и, что особенно
40 предпочтительно, не менее чем 60% мас. органосилоксана, по отношению к общей массе компонента силиконового каучука.

В качестве веществ, образующих поперечные связи, или средств разветвления структуры (IV), предпочтительным образом, находят применение основанные на
45 силане вещества, образующие поперечные связи, имеющие функциональность от 3 или 4, особое предпочтение отдается числу 4. В качестве примеров, предпочтительным образом, можно было бы назвать: триметоксиметилсилан, триэтоксифенилсилан, тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, тетра-н-пропоксисилан и тетрабутоксисилан. Вещество, образующее поперечные связи, может использоваться самостоятельно или в
50 смеси из двух или большего количества. Особое предпочтение отдается тетраэтоксисилану.

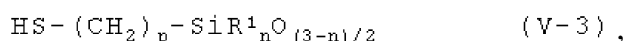
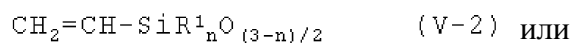
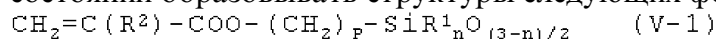
Вещество, образующее поперечные связи, используют в диапазоне количеств между 0,1 и 40% мас. по отношению к общей массе компонента силиконового каучука.

Количество вещества, образующего поперечные связи, выбирается таким образом, что степень набухания силиконового каучука, замеренная в толуоле, находится между 3 и 30, предпочтительным образом, между 3 и 25, но особое предпочтение отдается интервалу между 3 и 15. Степень набухания определяется как массовое соотношение между количеством толуола, которое абсорбируется силиконовым каучуком, когда он насыщается толуолом при 25°C и когда количество силиконового каучука находится в высушенном состоянии. Процедура определения степени набухания в деталях описана в европейском патенте EP 249964.

Если степень набухания будет меньше чем 3, т.е. если содержание вещества, образующего поперечные связи, слишком высоко, то силиконовый каучук продемонстрирует недостаточную для каучука эластичность. Если показатель набухания будет больше чем 30, то силиконовый каучук не сможет образовывать структуру домена в матричном полимере, а потому не сможет также улучшить ударную вязкость, в этом случае эффект был бы аналогичен простому добавлению полидиметилсилоксанов.

Тетрафункциональные вещества, образующие поперечные связи, имеют преимущество по сравнению с трифункциональными, потому что тогда степень набухания проще контролировать внутри описанных границ.

В качестве средств прививки (V) пригодными являются соединения, которые в состоянии образовывать структуры следующих формул:



при этом

R^1 представляет C_1 - C_4 -алкил, предпочтительным образом, метил, этил, или пропил, или фенил,

R^2 поддерживает водород или метил,

n означает 0, 1 или 2 и

p означает число от 1 до 6.

Акрилоил- или метакрилоилоксисиланы являются особенно пригодными для образования названной выше структуры (V-1) и имеют высокую эффективность прививания. В результате этого гарантируется эффективное образование привитых цепей, что, таким образом, благоприятствует ударной вязкости получаемого смоляного композиция смолы.

В качестве иллюстративных и обладающих преимуществом следовало бы назвать: β -метакрилоилокси-этилдиметоксиметил-силан, γ -метакрилоилокси-пропилметоксидиметил-силан, γ -метакрилоилоксипропилдиметоксиметилсилан, γ -метакрилоилокси-пропилтриметоксисилан, γ -метакрилоилоксипропилэтоксидиэтил-силан, γ -метакрилоилоксипропилдиэтоксидиметил-силан, δ -метакрилоил-окси-бутилдиэтоксидиметил-силаны или смеси из них.

Предпочтение отдается использованию 0-20% мас. средства прививки относительно общей массы силиконового каучука.

Силиконовый каучук можно получать путем эмульсионной полимеризации, как, например, описано в патентах США US 2891920 и US 3294725. Силиконовый каучук образуется при этом в форме водного латекса. Для этой цели составляется смесь, содержащая органосилоксан, вещества, образующие поперечные связи и, при необходимости, средства прививки и воду при использовании сдвига, например, с

помощью гомогенизатора в присутствии эмульгатора на основе сульфокислоты, как, например, алкилбензолсульфокислоты или алкилсульфокислоты, причем смесь полимеризуется в латекс силиконового каучука. Особенно пригодной является алкилбензолсульфокислота, так как она действует не только как эмульгатор, но и как
 5 инициатор полимеризации. В этом случае благоприятной является комбинация сульфокислоты с солью металла алкилбензолсульфокислоты или с солью металла алкилсульфокислоты, потому что в результате во время более поздней привитой полимеризации полимер стабилизируется.

10 После полимеризации реакция заканчивается, реакционная смесь нейтрализуется путем добавления водного щелочного раствора, например путем добавления водного гидроксида натрия, гидроксида калия или раствора карбоната натрия.

В качестве привитых основ В.2 в соответствии с изобретением пригодными являются также силикон-акрилатные каучуки (В.2.2). Эти силикон-акрилатные
 15 каучуки являются композитными каучуками с участками, активными в части прививки, которые содержат 10-90% мас. части силиконового каучука и 90-10% мас. части полиалкил(мет)акрилатного каучука, причем оба названных компонента каучука в композитном каучуке проникают друг в друга, так что их существенным
 20 образом нельзя отделить друг от друга.

Если в композитном каучуке часть компонента силиконового каучука слишком высока, то готовые композиции смолы будут иметь отрицательное качество поверхности и ухудшенную окрашиваемость. Если же, наоборот, часть полиалкил(мет)акрилатного каучукового компонента в композитном каучуке
 25 слишком высока, то это отрицательно повлияет на ударную вязкость готовой композиции смолы.

Силикон-акрилатные каучуки известны и, к примеру, описаны в патентах США US 5807914, US 4888388, европейском патенте EP 430134.

30 Пригодными компонентами силиконового каучука являются такие компоненты, которые описаны уже в В.2.1.

Пригодные полиалкил(мет)акрилатные каучуковые компоненты силиконо-акрилатных каучуков согласно В.2.2 могут быть получены из алкильных эфиров метакриловой кислоты и/или из алкильных эфиров акриловой кислоты, вещества,
 35 образующего поперечные связи (VI), средства прививки (VII). При этом иллюстрирующими и обладающими преимуществами являются алкильные эфиры метакриловой кислоты и/или алкильные эфиры акриловой кислоты, сложные алкильные эфиры C₁-C₈, например метил-, этил-, н-бутил-, трет.-бутил-, н-пропил-, н-гексил-, н-октил-, н-лаурил- и сложный эфир 2-этилгексила; сложный эфир галогеналкила, предпочтительным образом, галоген-C₁-C₈-алкильный эфир, например хлорэтилакрилат, а также смеси этих мономеров. Особым предпочтением пользуется н-бутилакрилат.

В качестве веществ, образующих поперечные связи (VI), предназначенных для
 45 полиалкил(мет)акрилатного каучукового компонента силиконо-акрилатного каучука, могут находить применение мономеры, имеющие более чем одну способную полимеризоваться двойную связь. Предпочтительными примерами для способных образовывать поперечные связи мономеров являются эфиры ненасыщенных
 50 монокарбоновых кислот с 3-8 атомами углерода и ненасыщенных одноатомных спиртов с 3-12 атомами углерода или насыщенных полиолов с 2-4 группами ОН и с 2-20 атомами углерода, как, например, этиленгликольдиметакрилат, пропиленгликольдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат и 1,4-

бутиленгликольдиметакрилат. Вещества, образующие поперечные связи, могут находить применение самостоятельно или в смесях, по меньшей мере, из двух веществ, образующие поперечные связи.

Иллюстрирующими и имеющими предпочтение средствами прививки (VII) являются аллилметакрилат, триаллилцианурат, триаллилизотиоцианурат или их смеси.

Аллилметакрилат может также использоваться в качестве вещества, образующего поперечные связи (VI). Средства прививки могут использоваться самостоятельно или в смесях, состоящих, по меньшей мере, из двух средств прививки.

Количество вещества, образующего поперечные связи (VI), и средств прививки (VII) составляет 0,1-20% мас. по отношению ко всей массе полиалкил(мет)акрилатного каучукового компонента силиконо-акрилатного каучука.

Силиконо-акрилатный каучук получают, таким образом, что сначала получают силиконовый каучук согласно В.2.1 в виде водного латекса. Затем в этот латекс добавляют алкильные и эфиры метакриловой кислоты и/или акриловой кислоты, вещества, образующие поперечные связи (VI), и средства прививки (VII), после чего проводят полимеризацию. Предпочтение отдается радикальной инициированной эмульсионной полимеризации, например, при использовании пероксидного инициатора, азо-инициатора или редокси-инициатора. Особенно предпочтительным является применение системы редокс-инициатора, в особенности, сульфоксилатной иницирующей системы, которую получают посредством комбинации сульфата железа (II), динатрийэтилендиаминтетраацетата, ронгалита и гидропероксида.

Средство прививки (V), которое используют при получении силиконового каучука, приводит при этом к тому, что часть полиалкил(мет)акрилатного каучука ковалентно связывается с частью силиконового каучука. Во время процесса полимеризации оба каучуковых компонента проникают взаимно друг в друга и образуют, таким образом, композитный каучук, который после полимеризации больше не разделяется на свои составные части, т.е. на силиконо-каучуковый компонент и на полиалкил(мет)акрилатный каучуковый компонент.

Для получения силикон(акрилат)-привитых каучуков В, называемых компонентом В), мономеры В.1 прививают на основу В.2 каучука.

При этом используют способы полимеризации, описанные, например, в европейских патентах EP 249964, EP 430134 и в патенте США US 4888388.

Привитую сополимеризацию осуществляют, например, в соответствии со следующим способом полимеризации. В процессе радикально иницируемой эмульсионной полимеризации, состоящей из одной стадии или из нескольких стадий, желаемые виниловые мономеры В.1 подвергают привитой сополимеризации, нанося их на привитую основу, которая существует в виде водного латекса. Экономическая эффективность прививки должна быть при этом по возможности высокой и является, предпочтительным образом, больше или равной 10%. Экономическая эффективность прививки зависит в значительной степени от используемых средств для прививки (V) или соответственно (VII). После завершения процесса полимеризации с получением привитого силикон(акрилат)-каучука водный латекс помещают в горячую воду, в которой до того растворили соли металла, как, например, хлорид кальция или сульфат магния. При этом привитой силикон(акрилат)-каучук коагулирует, после чего он может быть отделен.

Названные как компонент В) алкильные эфиры метакриловой кислоты и акриловой кислоты привитые каучуки являются коммерчески доступными. В качестве примеров можно было бы назвать: Metablen® SX 005 и Metablen® SRK 200 фирмы Mitsubishi

Rayon Co. Ltd.

Компонент С

Под тальком понимают встречающийся в природных условиях или полученный искусственным путем тальк.

Чистый тальк имеет химический состав $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и, таким образом, содержание MgO 31,9% мас., содержание SiO_2 63,4% мас. и содержание химически связанной воды 4,8% мас. Речь идет о силикате со слоистой структурой.

Встречающиеся в природных условиях тальковые материалы не имеют, в общем и целом, приведенный выше идеальный состав, поскольку они загрязнены вследствие частичного замещения магния другими элементами, благодаря частичному замещению кремния, благодаря замещению, например, алюминия и/или вследствие срастания с другими минералами, как, например, доломитом, магнезитом и хлоритом.

Специальные сорта талька в рамках изобретения отличаются особенно высокой чистотой и характеризуются содержанием MgO от 28 до 35% мас., предпочтение отдается содержанию от 30 до 33% мас., особое предпочтение отдается содержанию от 30,5 до 32% мас., а также характеризуется содержанием SiO_2 от 55 до 65% мас., предпочтение отдается содержанию от 58 до 64% мас., особое предпочтение отдается содержанию от 60 до 62,5% мас. Предпочитаемые типы талька отличаются, далее, содержанием Al_2O_3 , которое составляет менее чем 5% мас., особое предпочтение отдается содержанию, которое меньше чем 1% мас., в частности меньше чем 0,7% мас.

Тип талька, который предлагает торговая сеть и который отвечает этому определению, представляет собой Луценак АЗ (Luzenac® АЗ), фирма-производитель «Луценак Найнч Минеральверке ГмбХ» (Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH), Грац, Австрия.

Типы талька не в рамках изобретения представляют собой, например, Luzenac SE-Standard, Luzenac SE-Super, Luzenac SE-Micro, а также Luzenac ST 10, 15, 20, 30 и 60, которые все вместе взятые являются предметами сбыта фирмы «Луценак Найнч Минеральверке ГмбХ» (Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH).

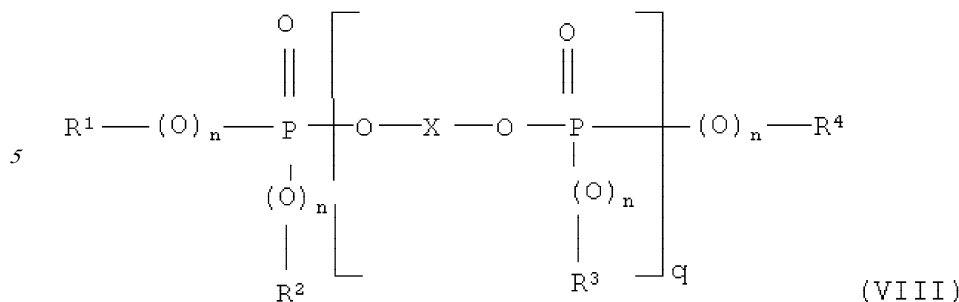
Преимущество имеет, в частности, использование талька по изобретению в форме тонко перемолотых типов со средним размером частиц d_{50} , равным от 0,1 до 20 мкм, предпочтительным образом, от 0,2 до 10 мкм, особенно предпочтительным образом, от 1,1 до 5 мкм, совершенно особым предпочтительным образом от 1,15 до 2,5 мкм.

Тальк можно подвергать поверхностной обработке, например он может быть покрыт силаном для обеспечения лучшей совместимости с полимером. В части переработки и изготовления формовочных масс предпочтение отдается использованию прессованного талька.

Компонент D

Фосфорсодержащие огнезащитные средства (D) в рамках изобретения выбраны, предпочтительным образом, из групп мономерных и олигомерных эфиров фосфорной и фосфоновой кислот, фосфонатных аминов и фосфазенов, причем применение в качестве огнезащитного средства могут найти также и смеси нескольких компонентов, выбранных из этих одной или нескольких разных групп. Также и другие, здесь специально не упоминаемые, фосфорные соединения, которые не содержат галогена, могут использоваться самостоятельно или в любой комбинации с другими фосфорными соединениями, которые тоже не содержат галогена.

Предпочтительными мономерными или соответственно олигомерными эфирами фосфорной и фосфоновой кислот, являются фосфорные соединения общей формулы (VIII)



в которой

R^1 , R^2 , R^3 и R^4 означают, независимо друг от друга, в каждом случае, при необходимости, галогенированный C_1 - C_8 -алкил, C_5 - C_6 -циклоалкил, который замещен в каждом случае, при необходимости, алкилом, предпочтительным образом, C_1 - C_4 -алкилом, и/или галогеном, предпочтительным образом, хлором, бромом, C_6 - C_{20} -арил или C_7 - C_{12} -аралкил,

n означает, независимо друг от друга, 0 или 1,

q означает от 0 до 30, и

X означает одноядерный или многоядерный ароматический остаток с 6-30 атомами углерода или линейный или разветвленный алифатический остаток с 2-30 атомами углерода, который может быть замещенным OH и содержать вплоть до 8 эфирных связей.

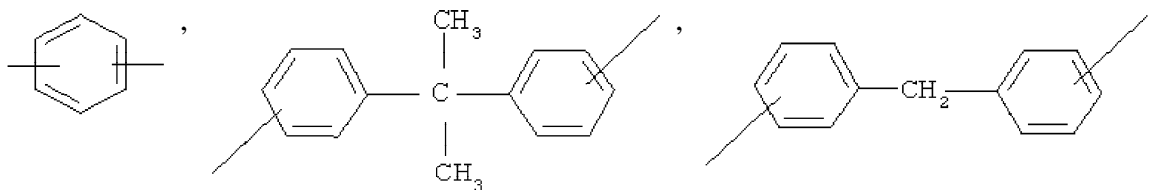
Преимущественным образом, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 , независимо друг от друга, означают C_1 - C_4 -алкил, фенил, нафтил или фенил- C_1 - C_4 -алкил. Ароматические группы R^1 , R^2 , R^3 и R^4 могут со своей стороны быть замещены галогенными и/или алкильными группами, предпочтительным образом, хлором, бромом и/или C_1 - C_4 -алкилом. Особенно предпочтительными арильными остатками являются крезил, фенил, ксиленил, пропилфенил или бутилфенил, а также соответствующие бромированные и их хлорированные производные.

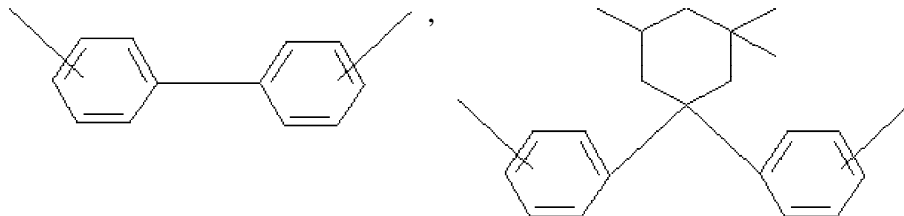
X означает в формуле (VIII), предпочтительным образом, одноядерный или многоядерный ароматический остаток с 6-30 атомами углерода. Он является производным, предпочтительным образом, от фенолов формулы (1).

n в формуле (VIII) может быть, независимо друг от друга, 0 или 1, предпочтительным образом, n равно 1.

q поддерживает значения от 0 до 30, предпочтительным образом, 0,3-20, особенно предпочтительным образом, 0,5-10, в частности от 0,5 до 6, а совсем особое предпочтение отдается диапазону значений от 1,1 до 1,6.

X представляет, особенно предпочтительным образом,





или их хлорированные или бромированные производные, в частности X является производным от резорцина, гидрохинона, бисфенола А или дифенилфенола. Особенно предпочтительным образом, X берет начало от бисфенола А.

В качестве компонента D согласно изобретению могут использоваться также смеси различных фосфатов.

Фосфорными соединениями формулы (VIII) являются, в частности, трибутилфосфат, трифенилфосфат, трикрезилфосфат, дифенилкрезил-фосфат, дифенилоктилфосфат, дифенил-2-этилкрезилфосфат, три-(изопропилфенил)-фосфат, дифосфат, связанный мостиковой химической связью с резорцином, дифосфат, связанный мостиковой химической связью с бисфенолом А. Использование олигомерных эфиров фосфорной кислоты формулы (VIII), которые являются производными от бисфенола А, имеет, в частности, преимущество.

Фосфорные соединения в соответствии с компонентом (D) известны (сравни, например, европейская заявка на патент EP-A 0640655) или имеют аналогичную возможность получения в соответствии с известными методами (например, B.Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, Bd.18, S.301 ff.1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.12/1, S.43; Beilstein Bd.6, S.177).

Промежуточные значения "q" можно определять, если с помощью соответствующего метода (газовой хроматографии (GC); жидкостной хроматографии высокого давления (HPLC), гель-проникающей хроматографии (GPC)) определять состав фосфатной смеси (молекулярно-массовое распределение) и уже с учетом этого рассчитывать промежуточные значения для "q".

Далее, в качестве огнезащитного средства могут использоваться фосфонатные амины и фосфазены, а именно в той форме, в которой они описаны в международных заявках WO 00/00541 и WO 01/18105.

Огнезащитные средства могут использоваться самостоятельно или в любой смеси из компонентов данного огнезащитного средства либо в смеси с другими огнезащитными средствами.

Средство для предотвращения образования капель E

Композиции, приготовленные в соответствии с изобретением, могут в качестве средства для предотвращения образования капель содержать, предпочтительным образом, фторированные полиолефины E. Фторированные полиолефины, в общем и целом, известны (сравни, например, европейскую заявку на патент EP-A 640655). Продуктом, который можно свободно получить в торговой сети, является, например, Teflon® 30 N фирмы DuPont.

Фторированные полиолефины могут также находить свое применение в форме коагулированной смеси эмульсий фторированных полиолефинов с эмульсиями привитых сополимеров B) или эмульсии сополимера F.1), предпочтительным образом, на базе стирол/акрилонитрила, причем фторированный полиолефин в качестве эмульсии смешивается с эмульсией привитого сополимера или соответственно с эмульсией сополимера, а затем происходит коагуляция.

Далее, фторированные полиолефины могут использоваться в качестве

прекомпаунда с привитым сополимером В) или с сополимером F.1), предпочтительным образом, на основе стирола/акронитрила. Фторированные полиолефины в виде порошка смешиваются с порошком или с гранулированным материалом привитого сополимера или соответственно полимера и компаундируются в расплаве, в общем и целом, при температурах от 200 до 330°C на обычном оборудовании для смешения, как, например, во внутренних месильных машинах, экструдерах или спаренных шнеках двойной волны.

Фторированные полиолефины могут также применяться в форме маточной смеси, которую получают путем эмульсионной полимеризации, по меньшей мере, одного мономера, ненасыщенного в части моноэтилена, в присутствии водной дисперсии фторированного полиолефина. Предпочитаемыми компонентами мономера являются стирол, акрилонитрил и смеси из этих компонентов. Полимеризат используют после кислой седиментации и последующей сушки в виде сыпучего порошка.

Коагуляты, прекомпаунды или соответственно маточная смесь имеют обычно содержание твердого вещества, а именно фторированного полиолефина, от 5 до 95% мас., предпочтительным образом, от 7 до 60% мас.

Компонент F

Компонент F включает в себя один или несколько термопластичных винил(со)полимеров F.1 и/или полиалкиленовых терефталатов F.2.

Пригодными в качестве винил(со)полимеров F.1 являются полимеры, по меньшей мере, одного мономера из группы виниловых ароматических соединений, виниловых цианидов (ненасыщенных нитрилов), (C₁-C₈)-алкильного эфира (мет)акриловой кислоты, ненасыщенных карбоновых кислот, а также производных (как, например, ангидриды и имиды) ненасыщенных карбоновых кислот. В частности, пригодными являются сополимеры из:

F.1.1 50-99, предпочтительным образом, 60-80 мас. частей виниловых ароматических соединений и/или замещенных в ядре виниловых ароматических соединений, таких как, например, стирол, α-метилстирол, п-метилстирол, п-хлорстирол и/или (C₁-C₈)-алкильный эфир (мет)акриловой кислоты, как, например, метилметакрилат, этилметакрилат, и

F.1.2 1-50, предпочтительным образом, 20-40 мас. частей виниловых цианидов (ненасыщенных нитрилов), как, например, акрилонитрил и метакрилонитрил и/или (C₁-C₈)-алкильный эфир (мет)акриловой кислоты, как, например, метилметакрилат, н-бутилакрилат, трет.-бутилакрилат, и/или ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как малеиновая кислота, и/или производные ненасыщенных карбоновых кислот, как, например, ангидриды и имиды, например малеиновый ангидрид и N-фенилмалеинимид.

Виниловые (со)полимеры F.1 являются смолообразными, термопластичными и не содержат каучука. Особенно предпочтительным является сополимер F.1.1-стирол и F.1.2-акрилонитрил.

(Со)полимеры согласно F.1 известны, их можно получать с помощью радикальной полимеризации, в частности посредством эмульсионной, суспензионной полимеризации, полимеризации в растворе, в массе. (Со)полимеры имеют, предпочтительным образом, средние молекулярные веса Mw (среднее весовое значение, полученное путем рассеяния света или седиментации), значение которых составляет от 15.000 до 200.000.

Полиалкилентерефталаты компонента F.2 являются реакционными продуктами ароматических дикарбоновых кислот или их реакционноспособных производных,

таких как, например, сложные диметилловые эфиры или ангидриды, и алифатических, циклоалифатических или арилифатических диолов, а также смеси этих реакционных продуктов.

Предпочитаемые полиалкилентерефталаты содержат, по меньшей мере, 80% мас., предпочтительным образом, по меньшей мере, 90% мас. по отношению к компоненту дикарбоновой кислоты, остаткам терефталевой кислоты и, по меньшей мере, 80% мас., предпочтительным образом, по меньшей мере, 90% мол. по отношению к диольному компоненту, остаткам этиленгликоля и/или бутандиола-1,4.

Предпочтительные полиалкилентерефталаты могут содержать, наряду с остатками терефталевой кислоты, до 20% мол., предпочтительным образом, до 10% мол. остатков других ароматических или циклоалифатических дикарбоновых кислот с 8-14 атомами углерода, как, например, остатки фталевой кислоты, изофталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, адипиновой кислоты, себаценовой кислоты, азелаиновой кислоты, циклогександиуксусной кислоты.

Предпочтительные полиалкилентерефталаты могут содержать, наряду с остатками этиленгликоля или соответственно бутандиола-1,4, до 20% мол., предпочтительным образом, до 10% мол. других алифатических диолов с 3-12 атомами углерода или циклоалифатических диолов с 6-21 атомами углерода, например, остатки пропандиола-1,3, 2-этилпропандиола-1,3, неопентилгликоля, пентандиола-1,5, гександиола-1,6, циклогексан-диметанола-1,4, 3-этилпентандиола-2,4, 2-метилпентандиола-2,4, 2,2,4-триметилпентандиола-1,3, 2-этилгексан-диола-1,3, 2,2-диэтилпропандиола-1,3, гександиола-2,5, 1,4-ди-(β-гидроксиэтокси)-бензола, 2,2-бис-(4-гидроксициклогексил)-пропана, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметил-циклобутана, 2,2-бис-(4-β-гидроксиэтокси-фенил)-пропана и 2,2-бис-(4-гидроксипропоксифенил)-пропана (смотри: немецкие заявки на патент DE-A 2407674, 2407776, 2715932).

Полиалкилентерефталаты могут быть разветвленными за счет встраивания относительно малых количеств трех- или четырехвалентных спиртов или трех- или четырехосновных карбоновых кислот, например, в соответствии с немецкой заявкой на патент DE-A 1900270 и в соответствии с патентом США US-PS 3692744. Примерами предпочтительных средств разветвления являются тримезиновая кислота, тримеллитовая кислота, триметилэтан-1,2,3-триол и -пропан-1,2,3-триол и пентаэритрит.

Особенно предпочтительными являются полиалкилентерефталаты, которые изготовлены исключительно из терефталевой кислоты и ее реакционноспособных производных (например, из их сложных диалкиловых эфиров) и этиленгликоля и/или бутандиола-1,4 и смесей этих полиалкилентерефталатов.

Смеси полиалкилентерефталатов содержат от 1 до 50% мас., предпочтительным образом, от 1 до 30% мас. полиэтилентерефталата и 50-99% мас., предпочтительным образом, от 70 до 99% мас. полибутилен-терефталата.

Предпочтительным образом, нашедшие применение полиалкилентерефталаты имеют, в общем и целом, характеристическую вязкость от 0,4 до 1,5 дл/г, предпочтительным образом, от 0,5 до 1,2 дл/г, измеренную в феноле/о-дихлорбензоле (1:1 массовых частей) при 25°C вискозиметром Уббелюде.

Полиалкилентерефталаты изготавливают в соответствии с известными методами (смотри, например, *Kunststoff-Handbuch*, Band VIII, S.695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Другие добавки G

Формовочные массы по изобретению могут содержать, по меньшей мере, одну

дополнительную обычную присадку, как, например, «внешнюю» смазку и внутреннюю смазку для извлечения изделий, зародышеобразующую добавку, антистатики, стабилизаторы, красители и пигменты, а также наполнители и усилители, отличающиеся от талька.

Компонент G включает в себя также отличающиеся очень высокой дисперсностью неорганические соединения, характеризующиеся средним диаметром частиц, который меньше или равен 200 нм, преимущество имеет диаметр частиц, который меньше или равен 150 нм, в частности его размер составляет от 1 до 100 нм.

Пригодные отличающиеся очень высокой дисперсностью неорганические соединения состоят, предпочтительным образом, по меньшей мере, из одного полярного соединения одного или нескольких металлов 1-й-5-й основной группы или 1-й-8-й подгруппы Периодической системы элементов, преимущество металлы 2-5-й основной группы или 4-8-й подгруппы, особое преимущество 3-5-й основной группы или 4-8-й подгруппы; или из соединений этих металлов, по меньшей мере, с одним элементом, выбранным из кислорода, водорода, серы, фосфора, бора, углерода, азота или кремния. Предпочтительными соединениями являются, например, оксиды, гидроксиды, содержащие воду оксиды, сульфаты, сульфиты, сульфиды, карбонаты, карбиды, нитраты, нитриты, нитриды, бораты, силикаты, фосфаты, гидриды, фосфиты или фосфонаты.

Предпочтительным образом, отличающиеся очень высокой дисперсностью неорганические соединения состоят из оксидов, фосфатов, гидроксидов, преимущество имеют TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , бемит, ZrO_2 , Al_2O_3 , фосфаты алюминия, оксиды железа, далее TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , оксиды железа, NaSO_4 , оксиды ванадия, борат цинка, силикаты, как, например, Al -силикаты, Mg -силикаты, одномерные, двухмерные, трехмерные силикаты. Смеси и легированные примесью соединения также могут находить применение. Далее, эти отличающиеся очень высокой дисперсностью неорганические соединения могут быть поверхностно модифицированы с помощью органических молекул, для получения лучшей совместимости с полимерами. Таким же способом создаются гидрофобные или гидрофильные поверхности.

Особое преимущество имеют содержащие гидрат оксида алюминия (например, бемит) или TiO_2 .

Размер частиц и диаметр частиц означают всегда средний диаметр частиц d_{50} , полученный с помощью замеров на ультрацентрифуге по методу W.Scholtan et.al., Kolloid-Z и Z.Polymere 250 (1972), S.782-796.

Неорганические соединения могут быть представлены в виде порошка, пасты, дисперсий, полученных с помощью рассола, или суспензий. Путем осаждения из дисперсий, рассола или суспензий может быть получен порошок.

В соответствии с традиционными способами неорганические соединения могут вводиться в термопластичные формовочные массы, например, путем прямой пластификации или экструзии формовочных масс и отличающихся очень высокой дисперсностью неорганических соединений. Обладающие преимуществом способы представляют собой получение маточной смеси, например, в огнезащитных присадках и, по меньшей мере, компонента формовочных масс по изобретению в мономерах или в растворителях, или совместное осаждение термопластичного компонента и неорганических соединений, отличающихся очень высокой дисперсностью, например, путем совместного осаждения водной эмульсии и неорганических соединений, которые отличаются очень высокой дисперсностью, при необходимости, в форме дисперсий, суспензий, паст или рассолов неорганических материалов, отличающихся

очень высокой дисперсностью.

Композиции получают, когда соответствующие составные части известным способом и при температурах от 200°C до 300°C смешивают в обычных агрегатах, таких как внутренняя месильная машина, экструдер (червячный пресс) и шнеки двойной волны, компаундируют и экструдуют расплавы.

Смешивание отдельных составных частей можно проводить известным способом как последовательно, так и одновременно, а именно как приблизительно при 20°C (комнатная температура), так и при более высокой температуре.

Термопластичные формовочные массы на основе их отличной огнестойкой прочности и их высокой теплостойкости являются пригодными для изготовления формованных изделий любого вида. С учетом теплостойкости и реологических свойств преимущество имеют температуры переработки выше 240°C.

Объектом изобретения являются, равным образом, как способ получения формовочных масс, так и применение формовочных масс для изготовления формованных изделий.

Формовочные массы могут подвергаться переработке посредством литья под давлением с получением формованных изделий, или формовочные массы, предпочтительным образом, могут формоваться методом экструзии в пластины или в полимерные пленки, особое преимущество имеют пластины, получение методом экструзии.

Еще одним объектом изобретения является изготовление формованных изделий посредством термического формования из пластин или пленок, которые были изготовлены заранее.

Способы термического формования описаны, например, автором G. Burkhardt et al. ("Plastics, Processing", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002 г.), oder im Römpp Lexikon Chemie, издательство Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1999. Методы термического формования описывают, в общем и целом, процессы, в которых наполовину готовые полимерные продукты нагреваются и под воздействием внешних сил (тепла, давления или вакуума) формуются в трехмерные образования.

В то время как во время вытягивания (горячего формования) предварительно нагретую синтетическую пластину вводят между обеими частями инструмента, положительной матрицей и отрицательной матрицей, а потом их сжимают, в результате чего пластмассовая деталь получает свою форму, вытягивающее формование функционирует с использованием пружинных прижимов. Технологический процесс без использования отрицательного инструмента называют «формование глубокой вытяжкой»; но возможно также и формование путем вакуума (вакуумное формование).

Описанные здесь и полученные с помощью экструзии плоские формованные изделия могут перерабатываться, например, методом глубокой вытяжки при температурах поверхности от 150°C до 220°C, особое предпочтение отдается температурам поверхности от 160°C до 215°C.

Объектом изобретения является, таким образом, также и способ получения формованных термически изделий, при этом:

- (i) на первом этапе компоненты поликарбонатного состава расплавляют и перемешивают,
- (ii) на втором этапе полученный расплав охлаждают и гранулируют,
- (iii) на третьем этапе гранулированный материал расплавляют и превращают в

пластины методом экструзии, и

(iv) на четвертом этапе пластины формуют с получением трехмерного образования, предпочтительным образом, посредством горячего формования, вытягивающего формования, формования глубокой вытяжкой или вакуумного формования под влиянием внешних сил, например, с помощью состоящего из одной части или состоящего из двух частей инструмента и/или вакуума, причем трехмерное образование, предпочтительным образом, формуют методом глубокой вытяжки, и, предпочтительным образом, при температуре поверхности пластины от 150°C до 220°C, особое предпочтение отдается температурам поверхности от 160°C до 215°C.

Формованные изделия пригодны для следующего использования: для деталей автомобиля или для расположенных внутри разбираемых деталей, используемых в транспортных средствах (с двигателем), автобусах, грузовых автомобилях, прицепных жилых вагончиках, рельсовых транспортных средствах, в воздушном транспорте, водном транспорте и в прочих видах транспортных средств; как перекрывающая плита, используемая в строительном секторе, как плоские стеновые элементы, перегородки, стеновые защитные планки и защитная обивка кромки ступеней, в качестве профилей для трубопроводов, предназначенных для электропроводки, однопроволочной жилы кабеля, кожуха шинопровода, как оконные и дверные профили, предметы мебели, в качестве дорожных щитов. Формованные изделия пригодны специально для следующих целей: для деталей автомобиля или для расположенных внутри разбираемых деталей, используемых в легковых автомобилях, автобусах, грузовых автомобилях, прицепных жилых вагончиках, в рельсовых и в воздушных транспортных средствах.

Особенно предпочтительными являются формованные изделия в сфере производства перекрытий, облицовки потолка, облицовки боковых стен, откидных крышек багажных отсеков и аналогичных внутренних облицовок для рельсового и воздушного транспорта.

Следующие примеры служат для пояснения изобретения.

Примеры

Компонент A1

Разветвленный поликарбонат на основе бисфенола А с относительной вязкостью раствора, равной $\eta_{rel}=1,34$, замеренной в CH_2Cl_2 в качестве растворителя при 25°C и при концентрации 0,5 г/100 мл, который был разветвлен посредством использования 0,3% мол. процента изатинбискрезоло, по отношению к сумме из бисфенола А и изатинбискрезоло.

Компонент A2

Линейный поликарбонат на основе бисфенола А с относительной вязкостью раствора, равной $\eta_{rel}=1,29$, замеренной в CH_2Cl_2 в качестве растворителя при 25°C и при концентрации 0,5 г/100 мл.

Компонент A3

Линейный поликарбонат на основе бисфенола А с относительной вязкостью раствора, равной $\eta_{rel}=1,28$, замеренной в CH_2Cl_2 в качестве растворителя при 25°C и при концентрации 0,5 г/100 мл.

Компонент B1

Привитой ABS-сополимер, изготовленный путем эмульсионной полимеризации 43 весовых процентов, по отношению к ABS-сополимеру смеси из 27 весовых процентов акрилонитрила и 73% мас. стирола, в присутствии 57% мас. по отношению к ABS-сополимеру гранулированного отвержденного полибутадиенового каучука (средний

диаметр частиц $d_{50}=0,3-0,4$ мкм).

Компонент В2

Модификатор ударной вязкости, модифицированный метилметакрилатом силикон-акрилатный каучук, метаблин® (Metablen®) SX 005 фирмы "Mitsubishi Rayon Co., Ltd.", CAS 143106-82-5.

Компонент В3

Модификатор ударной вязкости, модифицированный стирол-акрилонитрилом силикон-акрилатный каучук, метаблин® (Metablen®) SRK200 фирмы "Mitsubishi Rayon Co., Ltd.", CAS 178462-89-0.

Компонент С1

Тальк, Луценак® (Luzenac®) АЗС фирмы "Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH" с содержанием MgO, равным 32% мас., содержанием SiO₂ 61% мас. и содержанием Al₂O₃ 0,3% мас.

Компонент С2

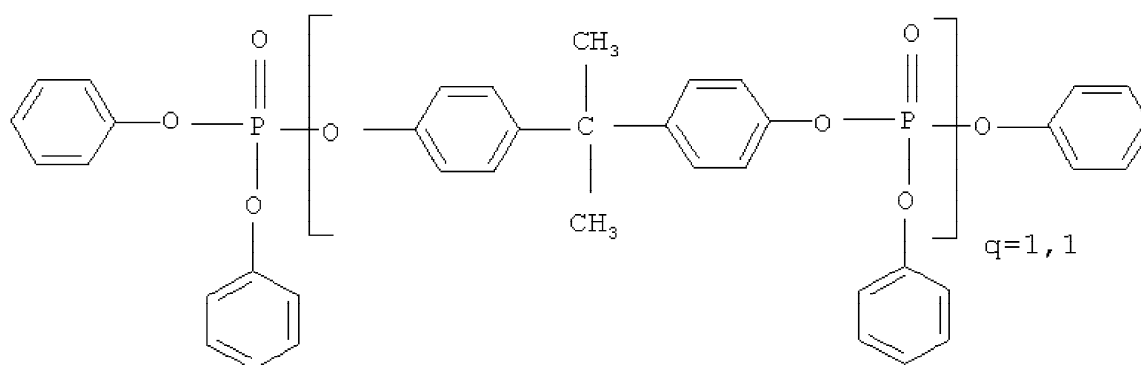
Каолин (China Clay), Supreme фирмы "Imerys Minerals Ltd."

Компонент С3

Волластонит, Ниглос® (Nyglos®) фирмы "Nyco" с соотношением ширины к длине 11:1.

Компонент D

Олигофосфат, основанный на бисфеноле-А.



Компонент E

Порошок политетрафторэтилена, CFP 6000 N, фирмы "Du Pont".

Компонент F

Сополимер, состоящий из 77% мас. стирола и 23% мас. акрилонитрила с определенным молекулярным весом M_w , равным GPC, полученный согласно масс-методу.

Компонент G

Смесь из 0,2 мас. частей пентаэритриттетрастеарата в качестве «внешней» смазки/внутренней смазки и 0,1 мас. частей фосфитного стабилизатора, Ирганокс® (Irganox®) В 900 фирмы "Ciba Speciality Chemicals".

Изготовление и контроль формовочных масс

На двухшнековом экструдере (ZSK-25) (фирмы "Werner und Pfleiderer") используемые вещества, приведенные в таблице 1, компаундируют и гранулируют при использовании числа оборотов, равного 225 об/мин/(Upm), и при расходе 20 кг/час, при этом температура в машине составляет 260°C.

Готовый гранулят подвергают переработке в машине для литья под давлением с получением соответствующих испытуемых образцов (температура массы

составляет 260°C, температура инструмента равна 80°C, скорость потока 240 мм/сек). Характеристика осуществляется в соответствии со стандартом DIN EN ISO 180/1A (испытание образца с надрезом на ударную вязкость по Изоду), DIN EN ISO 527 (модуль упругости при растяжении), DIN ISO 306 (температура размягчения по Вика, способ 'В' с нагрузкой 50 N и нормой нагрева, равной К/час), ISO 11443 (вязкость расплава), DIN EN ISO 527 1133 (норма текучести объема расплава, melt volume-flow rate MVR) и UL94V.

Дополнительно на установке для изготовления пластин и фольги фирмы Брайер, Зинген, при температуре расплава 270°C проводят экструдирование пластин толщиной 3 мм (экструдер с отсосом выделяющихся газов 'Брайер 60' без предварительной сушки гранулята, трехвалковый накатно-полировальный механизм, двухвалковый механизм для приема изделия, радиометрический замер толщины).

Из пластин, полученных экструзией, нарезают соответствующие испытываемые образцы с геометрическими размерами, которые соответствуют стандарту Американского общества испытания материалов, ASTM E 162 и ASTM E 662. Определение индекса распространения пламени (Is) и характеристики стекания по каплям осуществляют в соответствии со стандартом ASTM E 162 (с депонированием алюминия, d=3 мм). Определение плотности дымовых газов осуществляют в соответствии со стандартом ASTM E 662 (по возгоранию пламени, d=3 мм).

Требования к материалам, используемым в американских рельсовых транспортных средствах, зафиксированы в так называемых Правилах Docket 90 A (Recommended Fire Safety Practices for Transit Bus and Van Materials Selection - изданных ведомствами: Department of Transportation, Federal Transit Administration, Federal Register, Vol.58, No. 201). Сообразно этому материалы, используемые для внутренней облицовки, в соответствии с ASTM E 162 не должны демонстрировать явления стекания по каплям с элементами горения и должны иметь значение индекса распространения пламени (Is) менее 35, кроме того, они должны в соответствии с ASTM E 662 иметь низкую плотность дымового газа (Ds 1,5 мин <100 и Ds 4 мин <200).

Термическая формуемость может быть продемонстрирована путем изготовления так называемых пирамид, полученных глубокой вытяжкой, при этом полученные с помощью экструзии пластины при температуре 200°C формуют глубокой вытяжкой в ступенчатую пирамиду с шестью элементами вплоть до глубины 20 см. Качество поверхности пирамид, полученных глубокой вытяжкой, оценивается визуально. При этом оценка "хорошо" означает, что в зоне углов на кромках не появляются трещины и белые изломы. Оценка "плохо" означает, что появляются либо трещины на кромках, и/или белые изломы в зоне углов.

Из таблицы 1 следует, что только композиции, приведенные в примерах 8-11 и 18-20 с комбинацией из разветвленного поликарбоната, силиконового модификатора ударной вязкости, BDP и талька, решают задачу согласно изобретению и удовлетворяют требованиям в соответствии с американскими положениями, касающимися рельсовых транспортных средств (Docket 90 A), то есть согласно ASTM E 162 имеют значение индекса распространения пламени (Is) менее 35, во время проведения теста в соответствии с ASTM E 162 они не обнаруживают явления стекания по каплям с элементами горения и выполняют требования в части плотности дымового газа, вытекающие из положений ASTM E 662, а именно (Ds 1,5 мин <100 и Ds 4 мин <200). К тому же значение модуля упругости при растяжении в примерах 8-11 и 18-20 согласно изобретению четко располагается выше 3500 Н/мм². Зато сравнительные примеры V1-V7 и V12-V17 не удовлетворяют, по меньшей мере,

одному из названных выше требований.

Таблица 1												
Состав и свойства формовочных масс												
5	Компоненты (массовые проценты)		V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	8	9	10
	A1		84,5	82,6	71,6	84,5	81,6	73,6	74,5	71,6	70,6	69,9
	B1		4,7	3,7	4,7							
	B2					4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	5,7	4,7
	C1				10			8	10	10	10	12
10	D		10,1	13	13	10,1	13	13	10,1	13	13	13
	E		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	G		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
15	Свойства											
	Ударная вязкость образца с надрезом по Изоду/RT (DIN EN ISO 180/1A)	кД/м ²	30,3	9,8	8,6	11,2	30,8	12,4	13,8	11,0	13,8	10,1
	Модуль упругости при растяжении (DIN EN ISO 527)	Н/мм ²	2618	2755	4055	2515	2604	3612	3749	3813	3806	4149
	Температура по Вика В 120 (DIN EN ISO 306)	°C	115	108	105	114	105	103	112	103	102	102
	Вязкость расплава (260°C) [100 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	1016	828	856	1075	866	775	1161	821	792	734
	Вязкость расплава (260°C) [1000 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	399	336	329	408	337	297	406	306	290	281
	Вязкость расплава (260°C) [1500 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	313	267	259	317	269	235	315	242	228	224
20	MVR 260°C/5 кг (DIN EN ISO 1133)	см ³ /10 мин	11,3	15,8	12,0	10,5	12,4	14,1	7,5	13	11,5	14,5
	UL 94 V (d=1,5 мм): классификация		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
	UL 94 V (d=1,5 мм): общее время дожигания	s	14	13	11	13	11	10	10	7	10	9
25	Индекс распространения пламени Is (ASTM E 162 (d=3 мм))		46	24	8	12	26	6	11	5	6	4
	Горящее стекание по каплям (ASTM E 162 (d=3 мм))	Да/нет	да	да	да	да	да	да	да	нет	нет	нет
	Плотность дымового газа Ds спустя 1,5 мин (ASTM E662 (d=3 мм))		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	15	5	n.b.	6	7	3
30	Плотность дымового газа Ds спустя 4 мин (ASTM E 662 (d=3 мм))		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	254	73	n.b.	91	74	70
	Тест по Docket 90 A (d=3 мм) / пройден	Да/нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	да	да	да
	Визуальная оценка пирамид глубокой вытяжки	Хорошо/ Плохо	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	хорошо	хорошо	хорошо
35	n.b. = не определено											

		Таблица 1 (Продолжение)										
Компоненты (массовые проценты)			11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	18	19	20
40	A1		70,6	69,6	71,6	71,6		35,8	50,1	71,6	70,6	69,6
	A2						71,6					
	A3							35,8	21,5			
	B2		4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7			
	B3									4,7	5,7	4,7
	C1		10	10			10	10	10	10	10	12
45	C2				10							
	C3					10						
	D		13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	E		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	F		1	2								
	G		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
50	Свойства											
	Ударная вязкость образца с надрезом по Изоду/RT (DIN EN ISO 180/1A)	кД/м ²	11,3	10,9	8,5	13,5	11,2	11	11,2	10,3	10,8	7,7
	Модуль упругости при растяжении (DIN EN ISO 527)	Н/мм ²	3873	3889	3410	3434	3737	3802	3809	4148	4077	4549

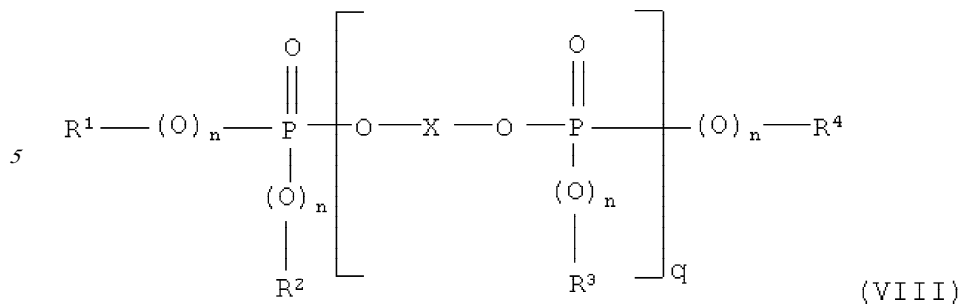
	Температура по Вика В 120 (DIN EN ISO 306)	°C	103	103	102	103	103	103	104	104	103	103
	Вязкость расплава (260°C) [100 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	818	751	797	840	587	670	716	790	733	637
	Вязкость расплава (260°C) [1000 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	306	253	301	303	279	282	296	305	281	260
	Вязкость расплава (260°C) [1500 s ⁻¹] (ISO 11443)	Pas	243	182	240	238	224	226	237	242	224	211
5	MVR 260°C/5 кг (DIN EN ISO 1133)	см ³ /10 мин	12,1	12,4	13,4	14,5	22,3	17,6	14,4	13,7	13,6	16,0
	UL 94 V (d=1,5 мм): классификация		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
	UL 94 V (d=1,5 мм): общее время дожигания	s	10	10	3	12	10	6	8	6	3	6
10	Индекс распространения пламени Is (ASTM E 162 (d=3 мм))		11	4	8	10	5	8	5	6	2	1
	Горящее стекание по каплям (ASTM E 162 (d=3 мм))	Да/нет	нет	да	да	да	да	да	да	нет	нет	нет
	Плотность дымового газа Ds спустя 1,5 мин (ASTM E662 (d=3 мм))		1	1	4	4	1	1	2	3	6	2
	Плотность дымового газа Ds спустя 4 мин (ASTM E 662 (d=3 мм))		59	84	138	253	92	66	87	100	121	156
15	Тест по Docket 90 A (d=3 мм) / пройден	Да/нет	да	нет	нет	нет	нет	нет	нет	да	да	да
	Визуальная оценка пирамид глубокой вытяжки	Хорошо/плохо	хорошо	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	хорошо	хорошо	хорошо
n.b. = не определено												

20

Формула изобретения

1. Композиция для получения формованного изделия, содержащая
 - А) 40-78 мас.ч. разветвленного ароматического поликарбоната и/или разветвленного ароматического полиэфиркарбоната,
 - В) 1-25 мас.ч. привитого сополимера, который содержит одну или несколько привитых основ, выбранных из группы силиконовых каучуков и силикон-акрилатовых каучуков, причем привитой сополимер (В) составлен из
 - В.1) 5-95 мас.% одного или нескольких виниловых мономеров на
 - В.2) 95-5 мас.% одной или нескольких привитых основ, выбранных из группы силиконовых каучуков (В.2.1) и силикон-акрилатных каучуков (В.2.2), причем привитая основа имеет температуру стеклования <10°C.
 - С) 9-18 мас.ч. талька,
 - Д) 11-20 мас.ч. олигофосфата на основе бисфенола А в качестве фосфорсодержащего огнезащитного средства,
 - Е) 0-3 мас.ч. политетрафторэтилена в качестве добавки для предотвращения образования капель и
 - Ф) 0-1,5 мас.ч. термопластичного винилового (со)полимера и/или полиалкилентерефталата.
2. Композиция по п.1, содержащая разветвленный ароматический поликарбонат или полиэфиркарбонат (компонент А), который дополнительно содержит амидные связи.
3. Композиция по п.1, которая в качестве фосфорсодержащего огнезащитного средства (Д) содержит мономерные и олигомерные эфиры фосфорной или, соответственно, фосфоновой кислоты общей формулы (VIII)

50



в которой R^1 , R^2 , R^3 и R^4 означают фенил,
 n означает, независимо друг от друга, 0 или 1,
 q означает от 0 до 30 и

X означает одноядерный или многоядерный ароматический остаток с 6-30 атомами
углерода или линейный или разветвленный алифатический остаток с 2-30 атомами
углерода, который может быть замещенным гидроксигруппами и содержать вплоть до 8
эфирных связей.

4. Композиция по п.3, где X в формуле (VIII) означает бисфенол А.

5. Композиция по п.1, содержащая от 4,7 до 6,6 мас.ч. компонента В.

6. Композиция по п.1, содержащая от 10 до 12 мас.ч. компонента С.

7. Композиция по п.1, причем тальк в соответствии с компонентом С имеет средний
размер частиц (d_{50}), который составляет от 1,1 до 5 мкм.

8. Композиция по п.1, содержащая «внешнюю» смазку, внутреннюю смазку для
извлечения изделий, зародышеобразующую добавку, антистатик, стабилизаторы,
красители и пигменты, а также наполнители и укрепляющие вещества, отличающиеся
от талька.

9. Способ получения формованных термическим способом изделий, при этом
(i) компоненты композиции по одному из пп.1-8 расплавляют и перемешивают,
(ii) полученный расплав охлаждают и гранулируют,
(iii) гранулы расплавляют и методом экструзии превращают в пластины и
(iv) пластины формуют с получением трехмерного образования.

10. Способ по п.9, причем на этапе (iv) пластины формуют посредством горячего
формования, вытягивающего формования, формования глубокой вытяжкой или
вакуумного формования под влиянием внешних сил с получением трехмерного
образования.

11. Способ по п.10, причем пластину формуют методом глубокой вытяжки при
температуре поверхности пластины от 150 до 220°C с получением трехмерного
образования.