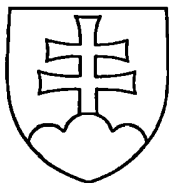


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

227-99

- (22) Dátum podania: 21.08.97  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 196 35 078.6  
(32) Dátum priority: 30.08.96  
(33) Krajina priority: DE  
(40) Dátum zverejnenia: 10.04.2000  
(86) Číslo PCT: PCT/EP97/04543, 21.08.97

(13) Druh dokumentu: A3

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

C 08L 69/00  
// (C 08L 69/00  
C 08L 51:04  
C 08L 25:12  
C 08L 51:08  
C 08L 33:06)

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Weber Martin, Maikammer, DE;  
Güntherberg Norbert, Speyer, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Lisovacie hmoty pozostávajúce z polykarbonátovej zmesi a siloxánového zosieteného kaučuku

(57) Anotácia:  
Lisovacie hmoty obsahujú aromatický polykarbonát, štepený polymér na báze alkylakrylátov, styrénu a nenasýtených nitrilov, kopolymér na báze styrénu a nenasýtených nitrilov, siloxánový zosietený kaučuk, kopolymér obsahujúci najmenej dva rozdielne estery kyseliny alkrylovej, kyseliny metakrylovej alebo ich zmesi, prípadne zlúčeniny fosforu neobsahujúce halogén a prísady. Vynález sa ďalej týka výliskov, fólií alebo vlákien pripravených z týchto lisovacích hmôt.

Lisovacie hmoty pozostávajúce z polykarbonátovej zmesi a siloxánového zosieteného kaučuku

### Oblasť techniky

Vynález sa týka lisovacích hmôt z polykarbonátovej zmesi a siloxánového zosieteného kaučuku. Predložený vynález sa ďalej týka použitia týchto lisovacích hmôt na prípravu výliskov, fólií a vlákien a na výlisky, fólie a vlákna získateľné z lisovacích hmôt podľa vynálezu.

### Doterajší stav techniky

Siloxánové kaučuky sa často používajú v polymérnych zmesiach, ktoré obsahujú polykarbonáty, aby sa takto zlepšila ich pevnosť. Na tento účel sa používajú rozličné siloxánové kaučuky. Napríklad viacvrstvové čiastočne zosietené štepené kaučuky, ktoré majú akrylátové jadro a siloxánový obal sa opisujú v DE-A 42 38 906. Zosietené siloxány môžu tiež slúžiť ako štepiaca báza pre siloxánové štepené kaučuky (porovnaj napríklad EP-A 260 559). Ďalšia skupina siloxánových kaučukov zahŕňa zosietené kaučuky, ktoré sa taktiež označujú ako zložené kaučuky. Tieto sa od štepených kaučukov odlišujú v tom, že zložka siloxánového kaučuku a najmenej jednej ďalšej zložky kaučuku sa navzájom prekrývajú v sieťovej forme, pričom kaučuky sú navzájom zosietené pomocou chemických väzieb. Tieto zosietenia môžu byť vyba-vené jednou alebo viacerými štepenými obalmi.

EP-A 369 200 opisuje napríklad zosietené kaučuky na báze zmesi polykarbonátu, kopolymérov styrénu/akrylonitrilu. Podľa uvedeného, zosietený kaučuk zhoršuje matný povrch výliskov obsahujúcich lisovacie hmoty. Japonská prihláška vynálezu 6049313 opisuje lisovacie hmoty, ktoré obsahujú polykarbonát a siloxánový zosietený kaučuk a majú vysokú odolnosť proti nárazu.

Zmesi polykarbonát/polyester obsahujúce siloxánový zosietený kaučuk sú opísané v EP-A 307 963.- Tieto lisovacie hmoty obsahujú ako ďalšiu zložku kopolyméry styrén/akrylonitril a vyznačujú sa dobrou pevnosťou pri nízkych teplotách.

EP-A 641 827 opisuje ľahko tečúce zmesi polykarbonátu, akrylonitrilu/butadiénu/styrénu (ABS) a zosieteného kaučuku na báze siloxánu. Tieto lisovacie hmoty môžu obsahovať malé množstvá ďalších polymérov, ako sú vinylové polyméry, ktoré sa tvoria ako vedľajšie produkty pri štepení siloxánového zosieteného kaučuku.

Známe polykarbonátové zmesi, ktoré obsahujú zosietené kaučuky na báze siloxánu sú nevýhodné v tom, že tvarované výrobky, ktoré sa z nich vyrábajú, majú rozdielne celkové energie penetrácie, v závislosti od teploty, pri ktorej sú lisované. To znamená, že celková energia penetrácie závisí od podmienok spracovania, to znamená napríklad od teploty tavenia, ktorá má predovšetkým nepriaznivý vplyv, ak sa má produkovať výrobok veľkého tvaru. V tavenine sa lisovaná hmota pochopiteľne neochladzuje vždy rovnomerne, to znamená, že v rozličných bodoch tvarovaného výrobku sa namerajú rozdielne hodnoty celkovej energie penetrácie.

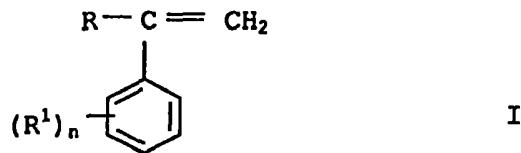
#### Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu je poskytnúť lisovacie hmoty, ktoré obsahujú polykarbonát a siloxánové zosietené kaučuky a zachovávajú si výhody známych zmesí, to znamená pevnosť pri nízkych teplotách a dobrý tok, avšak môžu sa spracovávať nezávisle od podmienok spracovania.

Zistili sme, že tento cieľ sa dá dosiahnuť pomocou lisovacích hmôt, ktoré podľa vynálezu ako základné zložky obsahujú

- A) od 25 do 95,4% hmotnostných najmenej jedného aromatického polykarbonátu,
- B) od 2 do 30% hmotnostných najmenej jedného štepeného polyméru pozostávajúceho z
  - b<sub>1</sub>) od 40 do 80% hmotnostných štepenej bázy obsahujúcej elastomérny polymér na báze alkylakrylátov, pričom alkylový zvyšok obsahuje od 1 do 8 atómov uhlíka s teplotou skleneného prechodu menej ako 10°C
  - b<sub>2</sub>) od 20 do 60% hmotnostných štepenej vrstvy obsahujúcej

b<sub>21</sub>) od 60 do 95% hmotnostných styrénu alebo substituovaných sty-  
rénov všeobecného vzorca I



v ktorom R znamená alkyl s 1 až 8 atómami uhlíka alebo vodík, R<sup>1</sup> pred-  
stavuje alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka a n znamená 1, 2 alebo  
3 a

b<sub>22</sub>) od 5 do 40% hmotnostných najmenej jedného nenasýteného  
nitrilu,

C) od 2 do 50% hmotnostných kopolyméru z

c<sub>1</sub>) od 60 do 95% hmotnostných styrénu alebo substituovaných sty-  
rénov všeobecného vzorca I alebo ich zmesi

c<sub>2</sub>) od 5 do 40% hmotnostných najmenej jedného nenasýteného nitrilu,

D) od 0,5 do 25% hmotnostných najmenej jedného zosieteného kaučuku na báze  
siloxánov a akrylátov alebo metakrylátov, ktorého štepéná vrstva má hodnotu  
skleného prechodu najmenej 100°C,

E) od 0,1 do 5% hmotnostných najmenej jedného kopolyméru najmenej dvoch  
rozdielnych esterov kyseliny akrylovej alebo kyseliny metakrylovej alebo ich  
zmesi,

F) od 0 do 25% hmotnostných najmenej jednej zlúčeniny fosforu, ktorá  
neobsahuje halogén a

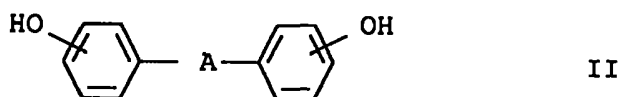
F) od 0 do 45% hmotnostných prísad,

pričom suma zložiek A až G predstavuje 100% hmotnostných.

Zložka A

Podľa vynálezu lisovacie hmoty obsahujú ako zložku A od 25 do 95,4% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, najmenej jedného polykarbonátu. Výhodné lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú zložku A v množstve od 25 do 88,8% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Lisovacie hmoty podľa vynálezu, ktoré obsahujú zložku A v množstve od 27,5 do 86,2% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, sú predovšetkým výhodné.

Výhodne používanými zložkami A sú polykarbonáty bez obsahu halogénov. Vhodnými polykarbonátmi bez obsahu halogénov sú napríklad polykarbonáty na báze difenolov všeobecného vzorca II



kde A znamená jednoduchú väzbu, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylénovú, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkylidénovú alebo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cykloalkylidénovú skupinu, -S- alebo -SO<sub>2</sub>-.

Výhodnými difenolmi vzorca s II sú napríklad, hydrochinón, rezorcínol, 4,4'-dihydroxybifenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propán, 2,4-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-metylbután a 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexán. 2,2-Bis-(4-hydroxyfenyl)propán a 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexán sú predovšetkým výhodné, rovnako ako 1,1-bis-(4-hydroxy-fenyl)-3,3,5-trimethylcyklohexán.

Ako zložka A sú vhodné jednak homopolykarbonáty ako aj kopolykarbonáty, pričom popri homopolymére bisfenolu A sú výhodné tiež kopolykarbonáty bisfenolu A.

Vhodné polykarbonáty môžu byť rozvetvené známym spôsobom, výhodne začlenením najmenej trifunkčných zlúčenín, v množstve od 0,05 do 2,0%, vzťahnuté na sumu použitých difenolov, napríklad trifunkčných zlúčenín, ktoré majú tri alebo viac ako tri fenolové OH skupiny.

Polykarbonátmi, ktoré sú predovšetkým vhodné, sú také polykarbonáty, ktoré vykazujú relatívne viskozity  $\eta_{rel}$  v rozsahu od 1,10 do 1,50, výhodne od 1,25 do 1,40.

Toto zodpovedá priemernej molekulovej hmotnosti  $M_w$  od 10,000 do 200,000, výhodne od 20,000 do 80,000.

Difenoly všeobecného vzorca II sú známe alebo sa môžu pripraviť pomocou známych spôsobov.

Polykarbonáty sa môžu pripraviť, napríklad reakciou difenolov s fosgénom spôsobom na rozhraní fáz alebo s fosgénom spôsobom v homogénnej fáze (t.j. pyridínová metóda), pričom molekulová hmotnosť sa v každom prípade zostabilizuje známym spôsobom, pomocou vhodného množstva terminátorov reťazca. (Pokiaľ ide o polykarbonáty obsahujúce polydiorganosilán pozri napríklad DE-OS 3,334,782.)

Vhodnými terminátormi reťazca sú napríklad fenol a p-terc.butylfenol ako aj alkyľfenoly s dlhým reťazcom, ako je 4-(1,3-tetrametylbutyl)fenol, podľa DE-OS 2,842,005 alebo monoalkylfenoly alebo dialkyľfenoly, ktoré obsahujú 8 až 20 atómov uhlíka v alkylových substituentoch, podľa DE-A 35 06 472, ako je p-nonyľfenol, 3,5-di-terc.-butylfenol, p-terc.oktyľfenol, p-dodecylfenol, 2-(3,5-dimetylheptyl)fenol a 4-(3,5-dimetyl-heptyl)fenol.

Výrazom polykarbonáty bez obsahu halogénov sa podľa predloženého vynálezu rozumie, že polykarbonáty sa skladajú z difenolov neobsahujúcich halogén, terminátorov reťazca neobsahujúcich halogén a prípadne rozvetvujúcich činidiel neobsahujúcich halogén, pričom obsah ppm malých množstiev hydrolyzovateľného chlóru, ktorý je dôsledkom napríklad prípravy polykarbonátov s fosgénom pomocou fázového väzbového spôsobu, sa nepokladá ako halogén obsahujúce pre účely predloženého vynálezu. Takéto polykarbonáty obsahujúce ppm množstvá hydrolyzovateľného chlóru sú pre účely podľa predloženého vynálezu polykarbonátmi bez obsahu halogénu.

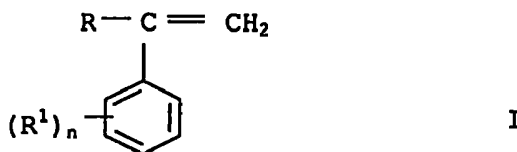
#### Zložka B

Štepený kopolymér alebo zmes rozdielnych štepených kopolymérov sa používa ako zložka B v lisovacích hmotách podľa vynálezu v množstve od 2 do 30% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Výhodné lisovacie hmoty obsahujú od

2 do 25, predovšetkým výhodne od 6 do 22,5% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, najmenej jedného štepeného kopolyméru B.

Štepené polyméry B sa skladajú z

- b<sub>1</sub>) od 40 do 80, výhodne od 50 do 70% hmotnostných štepenej bázy obsahujúcej elastomérený polymér na báze alkylakrylátov, pričom alkylový zvyšok obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka a má teplotu skleného prechodu menej ako 0°C a
- b<sub>2</sub>) od 20 do 60, výhodne od 30 do 50% hmotnostných štepenej vrstvy obsahujúcej
- b<sub>21</sub>) od 60 do 95, výhodne od 70 do 85% hmotnostných styrénu alebo substituovaných styrénov všeobecného vzorca I



kde R znamená C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, výhodne metyl alebo etyl, alebo atóm vodíka, R<sup>1</sup> predstavuje C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, výhodne metyl alebo etyl, a n znamená 1, 2 alebo 3, alebo ich zmesi a

- b<sub>22</sub>) od 5 do 40, výhodne od 15 do 30% hmotnostných najmenej jedného nenасыteného nitrilu, výhodne akrylonitrilu alebo metakrylonitrilu alebo ich zmesi.

Vhodnými polymérmi pre štepenú bázu b<sub>1</sub> sú také polyméry, ktorých teplota skleného prechodu je nižšia ako 10°C, výhodne nižšia ako 0°C, predovšetkým výhodne nižšia ako -20°C. Takými sú napríklad elastoméry na báze C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylesterov kyseliny akrylovej, ktoré môžu obsahovať ďalšie komonoméry.

Výhodnými štepenými bázami b<sub>1</sub> sú také bázy, ktoré pozostávajú z

- b<sub>1,1</sub>) od 70 do 99,9, výhodne 99% hmotnostných najmenej jedného alkylakrylátu, pričom alkylový zvyšok obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka, výhodne n-butylakrylát a/alebo 2-etylhexylakrylát, predovšetkým výhodne n-butylakrylát ako jediný alkylakrylát
- b<sub>1,2</sub>) od 0 do 30, výhodne od 20 do 30% hmotnostných ďalšieho kopolymerizovateľného monoetylénovo nenasýteného monoméru, ako je butadén, izoprén, styrén, akrylonitril, metylmetakrylát alebo vinylmetyléter alebo ich zmes
- b<sub>1,3</sub>) od 0,1 do 5, výhodne od 1 do 4% hmotnostných kopolymerizovateľného, polyfunkčného, výhodne bi- alebo trifunkčného monoméru, ktorý má zosieťovací účinok.

Vhodnými bi- alebo polyfunkčnými zosieťovacími monomérmi b<sub>1,3</sub>) tohto typu sú monoméry, ktoré výhodne obsahujú dva, podľa potreby prípadne tiež tri alebo viac, etylénových dvojitych väzieb, ktoré sú schopné kopolymerizácie a nie sú konjugované v polohách 1,3. Príkladmi vhodných zosieťovacích monomérov sú divinylbenzén, dialylmaleát, dialylfumarát, dialylftalát, trialkylcyanurát a trialkylizokyanurát. Akrylát tricyklodecenyalkoholu sa ukázal byť ako predovšetkým výhodným zosieťovacím monomérom (porovnaj DE-A 1 260 135).

Tento typ štepenej bázy je známy a je opísaný v literatúre, napríklad v DE-A 3,149,358.

Výhodnými štepenými vrstvami b<sub>2</sub> sú také vrstvy, v ktorých b<sub>2,1</sub> znamená styrén alebo  $\alpha$ -metylstyrén alebo ich zmes a b<sub>2,2</sub> predstavuje akrylonitril alebo metakrylonitril. Predovšetkým výhodne používanými monomérnymi zmesami sú styrén a akrylonitril alebo  $\alpha$ -metylstyrén a akrylonitril. Štepené vrstvy sa dajú získať kopolymerizáciou zložiek b<sub>2,1</sub> a b<sub>2,2</sub>.

Štepená báza b<sub>1</sub> štepených polymérov B, ktorá sa skladá zo zložiek b<sub>1,1</sub>, prípadne b<sub>1,2</sub> a b<sub>1,3</sub>, je označená tiež ako ASA kaučuk. Jej príprava je známa a je opísaná v napríklad v DE-A 2 826 925, DE-A 3 149 358 a DE-A 3 414 118.

Štepené polyméry B sa môžu pripraviť napríklad spôsobmi opísanými v nemeckom patente DE 1,260,135.

Štepená vrstva (štepený obal) štepených polymérov sa môže syntetizovať v jednom stupni alebo v dvoch stupňoch.

V prípade jednostupňovej syntézy štepeného obalu sa zmes monomérov  $b_{21}$  a  $b_{22}$  v požadovanom hmotnostnom pomere od 95:5 do 50:50, výhodne od 90:10 do 65:35, polymerizuje v prítomnosti elastoméru  $b_1$ , bežne známym spôsobom (porovnaj napríklad zverejnenú nemeckú prihlášku vynálezu DOS 2,826,925), výhodne v emulzii.

V prípade dvojestupňovej syntézy štepeného obalu  $b_2$ , prvý stupeň vo všeobecnosti predstavuje od 20 do 70, výhodne od 25 do 50% hmotnostných, vzťahnuté na  $b_2$ . Výhodne sa na jeho prípravu používa iba styrén alebo substituované styrény alebo ich zmesi ( $b_{21}$ ).

Druhý stupeň štepeného obalu vo všeobecnosti predstavuje od 30 do 80, predovšetkým od 50 do 75% hmotnostných, vzťahnuté vždy na  $b_2$ . Pri tejto príprave sa používajú zmesi monomérov  $b_{21}$  a nitrilov  $b_{22}$  v hmotnostnom pomere  $b_{21}/b_{22}$  všeobecne od 90:10 do 60:40, predovšetkým od 80:20 do 70:30.

Podmienky štepenej polymerizácie sú výhodne zvolené tak, aby sa dosiahla veľkosť častíc od 50 do 700 nm ( $d_{50}$  hodnota celkového rozdelenia hmoty). Relevantné merania sú známe a sú opísané napríklad v nemeckej zverejnenej prihláške vynálezu DOS 2,826,925.

Disperzia kaučuku s obsahom hrubých častíc sa môže pripraviť priamo pomocou metódy latexovej zárodočnej kryštalizácie.

Na získanie veľmi pevných produktov je často výhodné použitie zmesi najmenej dvoch štepených polymérov, ktoré majú rozdielnu veľkosť častíc.

Aby sa toto dosiahlo, veľkosť častíc kaučuku sa zvyšuje známym spôsobom, napríklad pomocou aglomerácie, takže latex má bimodálne (od 50 do 180 nm a od 200 do 700 nm) zloženie.

Vo výhodnom uskutočnení sa použije zmes dvoch štepených polymérov, ktoré majú priemer častíc ( $d_{50}$  hodnota celkového rozdelenia hmoty) od 50 do 180 nm a od 200 do 700 nm v hmotnostnom pomere od 70:30 do 30:70.

Chemické zloženie dvoch štepených polymérov je výhodne rovnaké, hoci obal štepeného polyméru s obsahom hrubých častíc sa môže syntetizovať predovšetkým pomocou dvoch stupňov.

Zmesi zložiek A a B, pričom naposledy uvedená zložka obsahuje štepený polymér s hrubými časticami a s jemnými časticami, sú opísané napríklad v nemeckej zverejnenej patentovej prihláške DOS 3,615,607. Zmesi zložiek A a B, pričom naposledy uvedená zložka obsahuje dvojstupňový štepený obal, sú opísané v EP-A 111260.

#### Zložka C

Lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú ako zložku C, od 2 do 50% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, najmenej jedného kopolyméru, vzťahnuté na styren alebo substituované styreny a nenasýtené nitrily. Výhodne lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú zložku C v množstve od 5 do 40, predovšetkým výhodne od 6 do 35% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G.

Podľa vynálezu kopolyméry C pozostávajú z

- c<sub>1</sub>) od 60 do 95, výhodne od 70 do 85% hmotnostných styrenu alebo substituovaných styrenov všeobecného vzorca I alebo ich zmesí a
- c<sub>2</sub>) od 5 do 40, výhodne od 15 do 30% hmotnostných najmenej jedného nenasýteného nitrilu, výhodne akrylonitrilu alebo metakrylonitrilu alebo ich zmesi.

Kopolyméry C sú podobné živici, termoplastické a bez obsahu kaučuku. Predovšetkým výhodnými kopolymérami C sú kopolyméry styrenu a akrylonitrilu,  $\alpha$ -metylstyrenu a akrylonitrilu alebo styrenu,  $\alpha$ -metylstyrenu a akrylonitrilu. Je taktiež možné súčasné použitie viacerých opísaných kopolymérov.

Takéto kopolyméry často vznikajú ako vedľajšie produkty pri štepenej polymerizácii pri príprave zložky B, predovšetkým ak sa štepia veľké množstvá monomérov na malé množstvá kaučuku.

Kopolyméry C sú bežne známe a môžu sa pripraviť polymerizáciou voľných radikálov a predovšetkým emulznou polymerizáciou, suspenznou polymerizáciou, roztokovou polymerizáciou a hromadnou polymerizáciou. Majú viskozitné čísla od 40 do 160, zodpovedajúce priemernej molekulárnej hmotnosti  $M_w$  od 40,000 do 2,000,000.

#### Zložka D

Lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú ako ďalšiu zložku od 0,5 do 25% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, najmenej jedného zosieteného kaučuku D. Výhodne lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú zosietené kaučuky D v množstvách od 1 do 20% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Pre účely predloženého vynálezu predovšetkým výhodné lisovacie hmoty obsahujú od 1,5 do 17,5% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, zosietených kaučukov D.

Podľa vynálezu, D znamená zosietený kaučuk na báze siloxánov a akrylátov alebo metakrylátov.

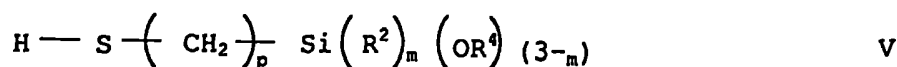
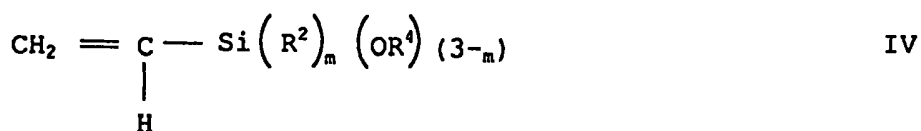
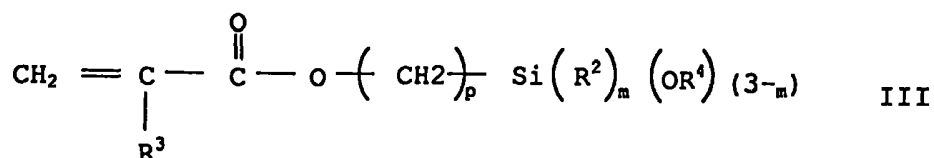
Zosietené kaučuky D obsahujú vo všeobecnosti

- d<sub>1</sub>) od 30 do 95, výhodne od 40 do 90% hmotnostných zosietenia ako štepenej bázy, ktoré pozostáva z
  - d<sub>11</sub>) od 10 do 90, výhodne od 20 do 80% hmotnostných najmenej polyorganosiloxánu a
  - d<sub>12</sub>) od 10 do 90, výhodne od 20 do 80% hmotnostných polyalkylakrylátu alebo polyalkylmetakrylátu alebo ich zmesi a
- d<sub>2</sub>) od 5 do 70, výhodne od 10 do 60% hmotnostných štepenej vrstvy.

Výhodné polysiloxány sú odvodené od cyklických organosiloxánov, ktoré výhodne obsahujú od troch do šesť atómov kremíka. Príkladmi vhodných siloxánov sú hexametylcyklotrisiloxán, oktametylcyklotetrasiloxán, dekametylcyklopentasiloxán, dodekametylcyklohexasiloxán, trimetyltrifenylylcyklotrisiloxán, tetrametyltetrafenylcyklotetrasiloxán a oktafenylcyklotetrasiloxán. Polysiloxány môžu byť vytvorené z jedného organosiloxánu alebo z rozličných organosiloxánov.

Okrem toho polyorganosiloxány  $d_{11}$  zvyčajne obsahujú od 0,1 do 30% hmotnostných, vzťahnuté na  $d_{11}$ , najmenej jedného zosieťovacieho činidla. Ako zosieťovacie činidlá sa môžu použiť tri- alebo tetrafunkčné silány, ako je trimetoxymetylsilán, trietoxyfenylsilán, tetrametoxysilán, tetraetoxyfenylsilán, tetra-n-propoxysilán alebo tetrabutoxysilán. Spomedzi nich sú predovšetkým výhodné tetrafunkčné silány.

Polyorganosiloxány ďalej obsahujú vo všeobecnosti od 0 do 10% hmotnostných, vzťahnuté na  $d_{11}$ , aktívnych štepených monomérov. Ako aktívne štepené monoméry sa môžu použiť napríklad, nenasýtené silány všeobecného vzorca III až V



kde  $\text{R}^2$  znamená metyl, etyl, n-propyl, izopropyl alebo fenyl,  $\text{R}^3$  predstavuje atóm vodíka alebo metyl,  $\text{R}^4$  znamená  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl alebo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -aryl, výhodne metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, terc.-butyl alebo fenyl,  $m$  znamená 0, 1 alebo 2 a  $p$  predstavuje celé číslo od 1 do 6.

Výhodne aktívnymi štepenými monomérmi sú metakryloylsilány všeobecného vzorca III. Príkladmi sú

$\beta$ -metakryloyloxyetyldimetoxydimetylsilán

$\gamma$ -metakryloyloxypropylmetoxydimetylsilán

$\gamma$ -metakryloyloxypropyldimetoxydimetylsilán

$\gamma$ -metakryloyloxypropyltrimetoxysilán

$\gamma$ -metakryloyloxypropyletoxydietylsilán

$\gamma$ -metakryloyloxypropyldietoxymetylsilán

$\delta$ -metakryloyloxybutyldietoxymetylsilán.

Spôsob prípravy polyorganosiloxánov je opísaný napríklad v amerických patentoch US 2,891,920 alebo 3,294,725. Polyorganosiloxány sa môžu výhodne pripraviť zmiešaním zmesi organosiloxánov, zosieťovacích činidiel a prípadne aktívnych štepených monomérov s vodou v rozpúšťadle za strihu v prítomnosti emulgačného činidla, ako je kyselina alkánsulfónová alebo, výhodne, kyselina alkylbenzénsulfónová. Ako emulgačné činidlá sa môžu tiež použiť kovové soli kyseliny alkánsulfónovej alebo kyseliny alkylbenzénsulfónovej.

Polyalkylakryláty alebo polyalkylmetakryláty  $d_{12}$  vo všeobecnosti obsahujú, ako monomérne stavebné bloky, alkylakryláty alebo metakryláty alebo ich zmesi, zosieťovacie činidlá a aktívne štepené monoméry, pričom sa zosieťovacie činidlá a aktívne štepené monoméry môžu vždy použiť buď samotné alebo spolu. Množstvo zosieťovacích činidiel a aktívnych štepených spolu zvyčajne predstavuje od 0,1 do 20% hmotnostných, vzťahnuté na  $d_{12}$ .

Príkladmi vhodných alkylakrylátov alebo alkylmetakrylátov sú metylakrylát, etylakrylát, n-propylakrylát, n-butylakrylát, 2-etylhexylakrylát, hexylmetakrylát, 2-etylhexylmeta-krylát a n-laurylmetakrylát. Predovšetkým výhodne sa používa n-butylakrylát.

Zosieťovacím činidlom môže byť napríklad etylénglykoldimetakrylát, propylénglykoldimetakrylát, 1,3-butylénglykoldimetakrylát alebo 1,4-butylénglykoldimetakrylát.

Alylmetakrylát, triallylkyanurát alebo triallylizokyanurát sú príkladmi vhodných aktívnych štepených monomérov. Spomedzi nich alylmetakrylát môže pôsobiť tiež ako zosieťovacie činidlo.

Príprava zosietenia sa uskutočňuje tak, že sa monomérne stavebné bloky zložky  $d_{12}$  pridajú k polyorganosiloxánu  $d_{11}$ , ktorý sa neutralizoval pridaním vodného roztoku zásady, ako je hydroxid sodný, hydroxid draselný alebo hydroxid vápenatý. Toto spôsobí, že polyorganosiloxán sa napučia. Následne sa pridajú bežné iniciátory voľných radikálov. Počas polymerizačnej reakcie sa vytvára zosietenie, pri ktorom zložky  $d_{11}$  a  $d_{12}$  navzájom do seba penetrujú. Zosietenia môžu byť tiež vzájomne spojené pomocou chemických väzieb.

Predovšetkým výhodné sú zosietenia, pri ktorých polyorganosiloxán vykazuje hlavný reťazec z dimetylsiloxánu a  $d_{12}$  znamená polyalkylakrylát, ktorý ako hlavný reťazec vykazuje n-butylakrylát.

Obsah gélu zosietenia je zvyčajne viac ako 80% (merané pomocou extrakcie s toluénom pri teplote 90°C počas obdobia 12 hodín).

Štepená vrstva  $d_2$  obvykle pozostáva z vinylových monomérov. Tieto zahrňujú styrén,  $\alpha$ -metylstyren, vinyltoluén, akryláty, napríklad metylakrylát, etylakrylát alebo n-butylakrylát, metakryláty, ako je metylmetakrylát alebo etylmetakrylát, a nitrily, napríklad akrylonitril alebo metakrylonitril. Vinylové monoméry sa môžu použiť samotné. Je však tiež možné použitie zmesí rozličných monomérov. Monoméry sú vo všeobecnosti zvolené tak, aby štepená vrstva mala teplotu skleného prechodu najmenej 80°C, výhodne od 80 do 110°C (stanovené pomocou kyvadlovej skúšky pri frekvencii 1Hz a rýchlosti ohrevu 10°C/min). Štepené vrstvy, ktoré obsahujú predominantné množstvá metylmetakrylátu sú predovšetkým výhodné, najmä štepené vrstvy obsahujúce najmenej 85% hmotnostných metylakrylátu. Predovšetkým výhodné sú štepené vrstvy obsahujúce od 95 do 100% hmotnostných metylmetakrylátu. Okrem metylmetakrylátu sa výhodne používa styrén, n-butylakrylát alebo cyklohexylmetakrylát. Predovšetkým výhodne sa používa samotný metylmetakrylát.

Zložka E

Lisovacie hmoty podľa vynálezu obsahujú ako zložku E od 0,1 do 5% hmotnostných najmenej jedného kopolyméru E. Lisovacie hmoty podľa vynálezu, ktoré obsahujú od 0,2 do 4, výhodne od 0,3 do 3% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, zložky E, sú predovšetkým výhodné.

Podľa vynálezu kopolyméry E pozostávajú z najmenej dvoch rozdielnych alkylolesterov, aromatických alebo alkylaromatických esterov kyseliny akrylovej alebo kyseliny metakrylovej alebo ich zmesí.

Vo všeobecnosti estery obsahujú od 1 do 10, výhodne od 1 do 8 atómov uhlíka v alkylovom zvyšku. Alkylový zvyšok môže byť buď lineárny alebo rozvetvený. Alkylové zvyšky zahŕňujú metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, terc.butyl, n-pentyl, 2-etylhexyl a cyklohexyl. Metylmetakrylát, cyklohexylmetakrylát, n-butylakrylát alebo 2-etylhexylakrylát sú predovšetkým výhodné. Spomedzi aromatických esterov sú výhodné estery s 6 až 18 atómami uhlíka, predovšetkým fenyl. Kopolyméry E, ktoré obsahujú od 70 do 99, predovšetkým od 80 do 93% hmotnostných metylmetakrylátu a od 1 do 30, predovšetkým od 7 do 20% hmotnostných n-butylakrylátu sú predovšetkým výhodné.

Podľa vynálezu, polyméry E majú vysokú molekulovú hmotnosť. Zvyčajne vykazujú priemerné molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) najmenej 1,000,000 g/mol (merané pomocou gélovej permeačnej chromatografie v tetrahydrofuráne oproti polystyrénovému štandardu). Výhodné kopolyméry E vykazujú molekulové hmotnosti  $M_w$  1,100,000 g/mol alebo viac, napríklad najmenej 1,200,000 g/mol. Vo všeobecnosti kopolyméry E majú teplotu skleného prechodu od 40 do 125°C, výhodne od 70 do 120°C (stanovené pomocou DSC meraní pri rýchlosti ohrevu 10 K/min, druhý cyklus po zahriatí na teplotu 175°C a ochladení na laboratórnu teplotu).

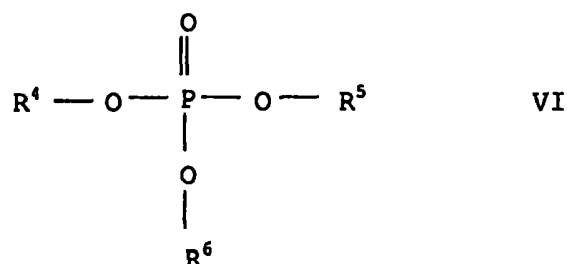
#### Zložka F

Do lisovacích hmôt podľa vynálezu sa môžu tiež zahrnúť ohňovzdorné činidlá. Podľa vynálezu obsahujú od 0 do 25, výhodne od 0 do 17,5% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G, najmenej jednej zlúčeniny fosforu bez obsahu

halogénu. Napríklad môžu byť obsiahnuté v lisovacích hmotách v množstvách od 5 do 15% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G.

Takéto zlúčeniny fosforu sú bežne známe alebo sa môžu získať pomocou známych spôsobov.

Výhodnými zlúčeninami fosforu sú zlúčeniny všeobecného vzorca VI, v ktorých sú najmenej dva zvyšky na atóme fosforu identické:



v ktorom

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$  nezávisle od seba predstavujú  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkyl neobsahujúci halogén alebo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -aryl neobsahujúci halogén, ktoré môžu byť monosubstituované alebo disubstituované  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylom.

Výhodné je použitie aromatických fosfátov, predovšetkým fosfátov všeobecného vzorca VI, v ktorých zvyškami sú fenylové alebo krezylové skupiny, ktoré taktiež môžu byť monosubstituované alebo disubstituované, výhodne skupinami ako je metyl, etyl a izopropyl.

Príkladmi predovšetkým vhodných zlúčení fosforu všeobecného vzorca VI sú tri-(2,6-dimetylfenyl)fosfát, trifenyfosfát, trikrezylfosfát, difenyl-2-etylkrezylfosfát, difenylkrezylfosfát a tri-(izopropylfenyl)fosfát.

Aby sa dosiahla vysoká teplota mäknutia zmesí podľa Vicata, môžu sa tiež použiť zmesi s obsahom vyššie uvedených fosfátov, napríklad s trifenyfosfínoxidom alebo tri-(2,6-dimetylfenyl)fosfínoxidom.

Na zvýšenie teploty mäknutia zmesí podľa Vicata je ďalej tiež vhodné pridávanie fosfátov uvedených v DE-A 3 824 356, ako je bis-fenyl-4-fenylfenylfosfát, fenyl-

bis(4-fenylfenyl)fosfát, tris-(4-fenylfenyl)fosfát, bis-fenylbenzylfenylfosfát, fenyl-bis(benzylfenyl) fosfát, tris-(benzylfenyl)fosfát, fenyl-bis[(1-fenyletyl)fenyl]fosfát, fenyl-bis[(1-metyl-1-fenyletyl)fenyl]fosfát a fenyl-bis[4-(1-fenyletyl)-2,6-dimetylfenyl]fosfát.

Ďalej sa ako zložka F môže tiež použiť rezorcinoldifosfát alebo zodpovedajúce vyššie oligoméry a hydrochinóndifosfát alebo vyššie oligoméry tejto zlúčeniny. Takéto zlúčeniny fosforu sú opísané napríklad v EP-A 522 397.

#### Zložka G

Okrem zložiek A až F lisovacie hmoty obsahujú, podľa vynálezu od 0 do 45, výhodne od 0 do 35% hmotnostných prísad, vzťahnuté na sumu zložiek A až G.

Po prísadami je potrebné rozumieť napríklad vláknité alebo zrnité plnidlá alebo ich zmesi, pomocné prostriedky na spracovanie, napríklad mazadlá, odformovacie prostriedky, stabilizátory, ako sú UV stabilizátory a fosforečné stabilizátory, antioxidanty, antistatické prostriedky a farbivá.

Plnidlá sú v lisovacích hmotách podľa vynálezu vo všeobecnosti prítomné v množstvách od 0 do 40, výhodne od 0 do 30% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Prostriedky na spracovanie sa zvyčajne používajú v množstvách od 0 do 5, výhodne od 0 do 3% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Množstvo stabilizátorov a antistatických činidiel v lisovacích zmesiach podľa vynálezu predstavuje zvyčajne od 0 do 3, výhodne od 0 do 2% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G. Farbivá sa môžu použiť napríklad v množstvách od 0 do 10, výhodne od 0 do 8% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G.

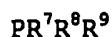
Výhodné plnidlá zahrňujú uhlíkové vlákna a predovšetkým sklenené vlákna. Sklenené vlákna, ktoré sa používajú, môžu byť z E, A alebo C skla a sú výhodne vybavené šlichtovacím materiálom a promátorom adhézie. Ich parametre sú vo všeobecnosti od 6 do 20 mm. Môžu sa použiť ako nekonečné sklenené vlákna ako aj rezané sklenené vlákna s dĺžkou od 1 do 10 mm, výhodne od 3 do 6 mm.

Taktiež sa môžu pridávať vlákna alebo vystužovací materiál, ako sú sklenené perličky, minerálne vlákna, vláknité monokryštály, hliníkové vlákna, sfuda, kremičitý piesok a volastonit.

Ďalej sa môžu spomenúť tiež kovové vločky (napríklad hliníkové vločky, Transmet Corp.), kovové prášky, kovové vlákna, plnidlá poťahované kovom (napríklad niklom poťahované sklenené vlákna) a ďalšie prísady, ktoré poskytujú tienenie proti elektromagnetickým vlnám. Do úvahy prichádzajú predovšetkým hliníkové vločky (K 102, Transmet) na EMI účely (elektro-magnetická interferencia), ako aj zmesi týchto látok s prídavnými uhlíkovými vláknami, vodivými uhlíkovými sadzami alebo niklom poťahované uhlíkové vlákna.

Pomocné prostriedky na spracovanie sú vo všeobecnosti známe. Ako mazadlá sa môžu použiť napríklad viaczožkové estery na báze masných kyselín alebo etylénové vosky.

Predovšetkým vhodnými UV stabilizátormi sú fosfity, fosfornany alebo fosfonity, ako aj benzotriazoly alebo benzofenóny. Predovšetkým výhodnými stabilizátormi sú zmesi fosfinu všeobecného vzorca VII



VII

v ktorom  $R^7$ ,  $R^8$  a  $R^9$ , nezávisle od seba znamenajú alkyl, cykloalkyl, aryl alebo ary-lalkyl, alebo arylovú skupinu, ktorá je substituovaná na aromatickom kruhu jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo jednou alebo viacerými alkylovými alebo alkoxylovými skupinami, a bránený fenol.

Predovšetkým výhodné fosfiny zahrňujú trietylfosfín, tributylfosfín, tripropylfosfín, triamylfosfín, trioktylfosfín, dimetylfenylfosfín, dibutylfenylfosfín, difenylmetylfosfín, difenylbutylfosfín, difenyloktylfosfín, difenyloktadecylfosfín, trifenylfosfín, tri-(butylfenyl)fosfín, tri-p-tolylfosfín, tri-(p-nonylfenyl)fosfín, trinaftylfosfín, tri-(p-chlórfenyl)fosfín, tri-(p-fluór-fenyl)fosfín, difenylbenzylfosfín, difenyl-(p-hydroxyfenyl)fosfín, difenyl-1,4-dihydroxyfenyl-2-fosfín a fenylnaftylbenzylfosfín. Trifenylfosfín je predovšetkým výhodnou zlúčeninou vzorca VII.

Predovšetkým vhodnými bránenými fenolmi sú 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol, 2,6-di-terc.butyl-4-sek.butylphenol, 4-(hydroxymetyl)-2,6-diterc.butylphenol a 2,6-diterc.butyl-4-metoxifenol. Ďalšími príkladmi výhodných fenolov sú oktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxyhydrocinamát, 2-metyl-4,6-bis-((oktyltio)metyl)phenol, 2,6-diterc.butyl-4-(dimetyl-aminometyl)phenol alebo 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl-di-O-etylfosfonát. Môžu sa tiež použiť dinukleárne bránené fenoly. Takto zmesi stabilizátorov sú opísané napríklad v DE-A 4 419 897.

Použitými farbivami môžu byť ako organické tak aj anorganické pigmenty. Zoznam vhodných farbív je uvedený napríklad v Gächter/Müller, "Kunststoff-Additive", 3. vydanie, Hanser Verlag Munich, 1989.

Okrem uvedených zložiek môžu lisovacie hmoty podľa vynálezu tiež obsahovať malé množstvá homo- alebo kopolymérov, ktoré môžu vznikať ako vedľajšie produkty pri štepení zosietených prostriedkov  $d_1$ . Tieto homo- alebo kopolyméry vykazujú vždy zloženie a teplotu skleného prechodu štepenej vrstvy  $d_2$ . Ich priemerné molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) sú menej ako 400 000, vo všeobecnosti menej ako 200 000 g/mol. Tieto produkty sú zvyčajne prítomné v množstvách nie vyšších ako 10% hmotnostných, vzťahnuté na sumu zložiek A až G.

Lisovacie hmoty podľa vynálezu sa pripravujú zmiešaním zložiek spôsobmi, ktoré sú bežne známe. Môže byť výhodné pripraviť predzmes jednotlivých zložiek. Je tiež možné zmiešať zložky v roztoku a rozpúšťadlá odstrániť.

Vhodnými organickými rozpúšťadlami pre zložky A až F a prísady skupiny G sú napríklad chlórbenzén, zmesi chlórbenzénu a metylénchloridu alebo zmesi chlórbenzénu a aromatických uhľovodíkov, napríklad toluénu.

Zmiešavanie zložiek A, B, C, D, E a, prípadne, F a G, napríklad v pevnom stave, sa môže uskutočniť známymi spôsobmi. Výhodne sa však zložky A, B, C, D, E a, prípadne, F a G zmiešajú pri teplote od 200 do 320°C spoločným vytláčaním, zmiešavaním alebo valcovaním zložiek, pričom sa zložky prípadne najskôr izolujú z roztoku získaného pri polymerizácii alebo z vodnej disperzie.

Lisovacie hmoty podľa vynálezu sa môžu spracovať pomocou známych spôsobov na spracovanie termoplastických materiálov, napríklad vytlačaním, vstrekováním, kalandrovaním, vyfukovaním, lisovaním alebo spekaním.

Lisovacie hmoty podľa vynálezu sú termoplastické a vyznačujú sa tým, že odolné proti poveternostným vplyvom a voči starnutiu a vykazujú veľmi dobrú tuhosť pri nízkych teplotách a dobrú odolnosť proti deformácii pri zvýšených teplotách. Okrem toho sa vyznačujú vynikajúcou tekutosťou a veľmi dobrou nárazuvzdornosťou. Vyznačujú sa predovšetkým tým, že vykazujú energie celkovej penetrácie, ktoré v podstate nezávisia od podmienok spracovania, t.j. teploty tavenia lisovacích hmôt.

Lisovacie hmoty podľa vynálezu sú preto predovšetkým vhodné na výrobu výliskov, predovšetkým veľkých výliskov. Lisovacie hmoty podľa vynálezu sú predovšetkým vhodné na výrobu výliskov na vonkajšie použitie. Tieto zahŕňujú napríklad, automobilové časti, predovšetkým karosériové časti na použitie na automobily. Je však tiež možné z lisovacích hmôt podľa vynálezu vyrábať fólie alebo vlákna.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

Priemerná veľkosť častíc a rozdelenie častíc sa stanovilo z rozdelenia celkovej hmoty. Priemerná veľkosť častíc pre všetky prípady predstavovala priemer hmotnosti veľkosti častíc, ako sa stanovilo analytickou ultracentrifúgou pomocou metódy podľa W. Scholtan a H. Lange, Kolloid-Z. and Z.-Polymere 250 (1972), 782 - 796. Merania pomocou ultracentrifúgy poskytli celkové rozdelenie hmoty priemeru častíc vzorky. Z tohto je možné stanoviť, aké hmotnostné percento častíc má rovnaký alebo menší priemer ako určitá vzorka. Stredný priemer častíc, ktorý sa tiež označuje ako hodnota  $d_{50}$  rozdelenia celkovej hmoty, je definovaný ako priemer častíc, pri ktorom 50% hmotnostných častíc má menší priemer ako je priemer, ktorý zodpovedá hodnote  $d_{50}$ . Podobne, 50% hmotnostných častíc má potom väčší priemer ako je  $d_{50}$  hodnota. Na charakterizovanie šírky rozsahu rozdelenia veľkosti častíc kaučuku sa okrem hodnoty  $d_{50}$  (stredný priemer častíc), používajú hodnoty  $d_{10}$  a  $d_{90}$ , ktoré sa získajú z rozdelenia celkovej hmoty. Hodnoty  $d_{10}$  a  $d_{90}$  rozdelenia celkovej hmoty sú definované podobne ako hodnota  $d_{50}$ , s tou výnimkou, že sú vzťahované na 10 a 90%

hmotnostných častíc. Kvocient  $Q=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$  predstavuje meranie šírky rozsahu rozdelenia veľkosti častíc.

Použili sa nasledujúce zložky:

A<sup>1)</sup> komerčne dostupný polykarbonát na báze bisfenolu A s číslom viskozity 61,3 ml/g, merané v 0,5%-nom roztoku (hmot.) v metylénchloride pri teplote 23°C.

B<sup>1)</sup> jemne rozdelený štepený polymér pripravený z

$\beta_1$ ) 16 g butylakrylátu a 0,4 g tricyklodecenylakrylátu v 150 g vody, ktorý sa po pridaní 1 g sodnej soli kyseliny C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-parafinsulfónovej, 0,3 g peroxosíranu draselného, 0,3 g hydrogenuhličitanu sodného a 0,15 g difosforečnanu sodného, za miešania zahrial na teplotu 60°C. Po 10 minútach po iniciácii polymerizačnej reakcie sa v priebehu 3 hodín pridala zmes 82 g butylakrylátu a 1,6 g tricyklodecenylakrylátu. Po ukončení pridania monoméru sa v miešaní pokračovalo počas ďalších štyroch hodín. Výsledný latex zosieteného butylakrylátového polyméru vykazoval obsah pevných látok 40% hmotnostných, priemerná veľkosť častice sa stanovila ako 76 nm a rozdelenie veľkosti častíc bolo úzke (kvocient  $Q = 0,29$ ).

$\beta_2$ ) 150 g polybutylakrylátového latexu získaného podľa  $\beta_1$ ) sa zmiešalo so 40 g zmesi styrénu a akrylonitrilu (hmotnostný pomer 75:25) a 60 g vody a po pridaní ďalších 0,03 g peroxosíranu draselného a 0,05 g lauroylperoxidu sa zahrievalo za miešania pri teplote 65°C počas 4 hodín. Po ukončení štepenej kopolymerizácie sa polymerizačný produkt vyzrážal z disperzie pomocou roztoku chloridu vápenatého pri teplote 95°C, premyl sa vodou a vysušil v prúde horúceho vzduchu. Stupeň štepenia štepeného kopolyméru bol 35% a veľkosť častíc predstavovala 91 nm.

B<sup>2)</sup> Štepený polymér s hrubými časticami, ktorý sa pripravil nasledovne:

$\beta_3$ ) 50 g vody a 0,1 g peroxosíranu draselného sa pridalo k vopred predloženej zmesi 1,5 g latexu pripraveného podľa  $\beta_1$ ), následne sa v priebehu 3 hodín pri teplote 60°C pridala na jednej strane zmes 49 g butylakrylátu a

1 g tricyklodecenylakrylátu a na druhej strane roztok 0,5 g sodnej soli kyseliny C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-parafínsulfónovej v 25 g vody. Polymerizácia potom pokračovala počas 2 hodín. Výsledný latex zosieťovaného butylakrylátového polyméru vykazoval obsah pevnej látky 40%. Priemerná veľkosť častíc (priemerná hmotnosť latexu) sa stanovila ako 430 nm a rozdelenie veľkosti častíc bolo úzke ( $Q = 0.1$ ).

β<sub>4</sub>) 150 g latexu pripraveného podľa β<sub>3</sub>) sa zmiešalo s 20 g styrénu a 60 g vody a po pridaní ďalších 0,03 g peroxosíranu draselného a 0,05 g laurylperoxidu sa za miešania zahrievalo pri teplote 65°C počas 3 hodín. Disperzia získaná pri tejto štepenej kopolymerizácii sa potom polymerizovala s 20 g zmesi styrénu a akrylonitrilu pri hmotnostnom pomere 75:25 počas ďalších 4 hodín. Reakčný produkt sa potom vyzrážal z disperzie pomocou roztoku chloridu vápenatého pri teplote 95°C, izoloval sa, premyl vodou a vysušil v prúde horúceho vzduchu. Stupeň štepenia štepeného kopolyméru sa stanovil ako 35%; priemerná veľkosť častíc latexových častíc predstavovala 510 nm.

C<sup>1</sup>) Kopolymér styrénu a akrylonitrilu v hmotnostnom pomere 80:20, s číslom viskozity 83 ml/g (merané v 0,5%-nom (hmot.) roztoku v dimetylformamide pri teplote 23°C), pripravený kontinuálnou polymerizáciou roztoku podľa spôsobu, ako je opísaný napríklad v *Kunststoff-Handbuch*, Vieweg-Daumiller, Volume V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, str. 124, riadok 12 a nasledujúce.

D<sup>1</sup>) Zosietený kaučuk (napríklad Metablen<sup>R</sup> S2001, Elf Atochem) obsahujúci zosietený dimetylsiloxán s teplotou skleného prechodu  $T_g$  -128°C (8.3% hmotnostných, vzťahnuté na celkový zosietený kaučuk), n-butylakrylátový kaučuk s hodnotou  $T_g$  -45°C a štepenú vrstvu obsahujúcu v podstate metylmetakrylát, s hodnotu  $T_g$  90°C. teploty skleného prechodu sa stanovili v každom prípade pomocou kyvadlovej skúšky pri frekvencii 1 Hz a rýchlosti ohrevu 10°C/min.

E<sup>1</sup>) Kopolymér pozostávajúci z 99% hmotnostných metylmetakrylátu a 1% hmotnostné n-butylakrylátu, charakterizovaný priemernou molekulovou hmotnosťou

( $M_w$ ) 1,800,000 g/mol (stanovené pomocou gélovej permeačnej chromatografie v tetrahydrofuráne oproti polystyrénovému štandardu).

- E<sup>2</sup>) Kopolymér pozostávajúci z 99% hmotnostných metylmetakrylátu a 1% hmotnostné n-butylakrylátu, charakterizovaný priemernou molekulovou hmotnosťou ( $M_w$ ) 1,800,000 g/mol (stanovené pomocou gélovej permeačnej chromatografie v tetrahydrofuráne oproti polystyrénovému štandardu).

Hodnoty  $T_g$  pre kopolyméry E sa vždy stanovili pomocou DSC meraní (rýchlosť ohrevu 10 K/min, druhý cyklus po zahriatí na teplotu 175°C a ochladenie na laboratórnu teplotu).

- F<sup>1</sup>) Rezorcindipenylfosfát, napríklad FyroflexR od firmy Akzo

- G<sup>1</sup>) Vysokomolekulárne viaczložkové estery na báze mastných kyselín (napríklad Loxiol<sup>R</sup> G70S od firmy Henkel), charakterizovaný viskozitou taveniny od 110 do 150 mPas pri teplote 80°C.

- G<sup>2</sup>) Polytetrafluóretylénová disperzia, napríklad Teflon<sup>R</sup> Dispersion 30 N od firmy DuPont.

#### Príprava lisovacích zmesí

Zložky uvedené v tabuľke sa zmiešali v dvojzávitovkovom vytlačacom stroji (ZKS 30 od firmy Werner und Pfleiderer) pri teplote od 250 do 280°C, zmes sa vytlačala a vytlačený produkt sa ochladil a granuloval. Vysušené granuly sa spracovali pri teplote od 250 do 280°C, čím poskytli štandardné malé tyče alebo ISO skúšobné vzorky. Kruhové disky sa vyrobili pri teplotách tavenia 240, 260, 280 a 300°C a pri teplote formy 80°C.

#### Testovanie výkonových charakteristík

Odolnosť vzoriek proti deformácii pri zvýšených teplotách sa stanovila pomocou teploty mäknutia podľa Vicata. Teplota mäknutia podľa Vicata sa stanovila podľa DIN 53 460, s použitím sily 49,05 N a zvýšenia teploty 50 K za hodinu, na štandardných malých tyčiach.

Tekutosť (MVI) lisovaných hmôt sa stanovila podľa DIN 53 735 pri teplote 260°C a záťaži 5 kg.

Vrubová húževnatosť sa stanovila podľa ISO 179 1eA pri teplote -30°C.

Energie celkovej penetrácie  $W_p$  [Nm] (stredná hodnota piatich individuálnych meraní) sa merali pomocou penetračných testov podľa DIN 53 443 pri teplote -30°C. Lámavosť sa tiež hodnotila kvalitatívne pre penetrátované testované vzorky, pričom sa rozlišovalo medzi krehkým lomom (B) a húževnatým lomom (D). Číselné hodnoty udávajú pritom počet kruhových diskov zlomených húževnatých lomom.

Ohňovzdornosť sa testovala vo vertikálného testu zápalnosti podľa špecifikácie Underwriters Laboratories (UL 94). Test sa vždy uskutočnil s použitím 5 vzoriek s rozmermi 127 mm x 12,7 mm x 1,7 mm.

Klasifikácia do zodpovedajúcich tried horľavosti sa uskutočnila podľa UL-94 na základe nasledujúcich kritérií

Trieda horľavosti	Čas spaľovania	Celkový čas spaľovania	Odkvapnutie horiacich častíc
V-0	$\leq 10$	$\leq 50$	Nie
V-1	$\leq 30$	$\leq 250$	Nie
V-2	$\leq 30$	$\leq 250$	Áno, so vzplanutím bavlny
V--	Nie je možné žiadne priradenie k vyššie uvedeným triedam		

Zloženie a vlastnosti lisovaných hmôt sú uvedené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1

Lisovacia hmota No.	V1*	V2	1	2	V3	3	V4	4	5
Zložka [% hmot.]									
A <sup>1</sup>	60	60	59.4	58.8	58.8	58.8	67.5	67.5	67.5
B <sup>1</sup>	20	5	4.95	4.9	4.9	4.9	7	5	5
B <sup>2</sup>	-	5	4.95	4.9	4.9	4.9	7	5	5
C <sup>1</sup>	20	20	19.8	19.6	19.6	19.6	7	5	5
D <sup>1</sup>	-	10	9.9	9.8	9.8	9.8	-	4	4
E <sup>1</sup>	-	-	1	2	-	2	-	2	2
E <sup>2</sup>	-	-	-	-	2	-	-	-	-
F <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	11	11	11
G <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
G <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
Vlastnosti:									
Vicat B [°C]	120	121	121	120	118	120	100	101	101
a <sub>K</sub> -30°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	6	14	14	14	7	13	3.7	9	11
W <sub>s</sub> -30°C [Nm]/ 240/80	14	40	40	42	21	41	21	36	41
Charakteristiky lomu	1D	5D	5D	5D	2D	5D	1D	3D	4D
W <sub>s</sub> -30°C [Nm]/ 260/80	33	51	47	41	37	43	32	39	47
Charakteristiky lomu	3D	5D	5D	5D	4D	5D	2D	3D	5D
W <sub>s</sub> -30°C [Nm]/ 280/80	10	50	42	47	45	46	22	29	41
Charakteristiky lomu	0D	5D	5D	5D	5D	5D	1D	3D	5D

$W_s -30^{\circ}\text{C}$ [Nm]/ 300/80	51	11	20	46	34	45			
Charakteristiky lomu	5D	1D	3D	5D	4D	5D			
MVI [ml/10 min]	12	13	14	13	12	15	42	39	38
UL-94	V--	V--	V--	V--	V--	V--	V-O	V-O	V-O

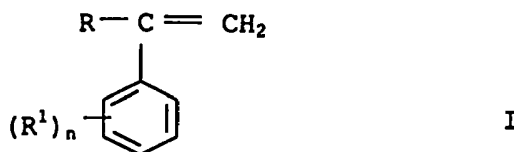
\* V: Porovnávací pokus

Lisovacie hmoty podľa vynálezu sa vyznačujú húževnatým lomom pri teplote -30°C, pričom sa nepozoruje žiadna závislosť na teplote tavenia. Okrem toho majú lisovacie hmoty podľa vynálezu veľmi dobrú tuhosť a dobrú tekutosť.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Lisovacie hmoty, vyznačujúce sa tým, že ako základné zložky obsahujú

- A) od 25 do 95,4% hmotnostných najmenej jedného aromatického polykarbonátu,
- B) od 2 do 30% hmotnostných najmenej jedného štepeného polyméru pozostávajúceho z
  - b<sub>1</sub>) od 40 do 80% hmotnostných štepenej bázy obsahujúcej elastomérny polymér na báze alkylakrylátov, pričom alkylový zvyšok obsahuje od 1 do 8 atómov uhlíka s teplotou skleného prechodu menej ako 10°C
  - b<sub>2</sub>) od 20 do 60% hmotnostných štepenej vrstvy obsahujúcej
  - b<sub>21</sub>) od 60 do 95% hmotnostných styrénu alebo substituovaných styrenov všeobecného vzorca I



v ktorom R znamená alkyl s 1 až 8 atómami uhlíka alebo atóm vodíka, R<sup>1</sup> predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka a n znamená 1, 2 alebo 3 a

- b<sub>22</sub>) od 5 do 40% hmotnostných najmenej jedného nenasýteného nitrilu,
- C) od 2 do 50% hmotnostných kopolyméru z
  - c<sub>1</sub>) od 60 do 95% hmotnostných styrénu alebo substituovaných styrenov všeobecného vzorca I alebo ich zmesi
  - c<sub>2</sub>) od 5 do 40% hmotnostných najmenej jedného nenasýteného nitrilu,

- D) od 0,5 do 25% hmotnostných najmenej jedného zosieteného kaučuku na báze siloxánov a akrylátov alebo metakrylátov,
- E) od 0,1 do 5% hmotnostných najmenej jedného kopolyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou ( $M_w$ ) najmenej 1,000,000 g/mol a pozostávajúceho z najmenej dvoch rozdielnych esterov kyseliny akrylovej alebo kyseliny metakrylovej alebo ich zmesi,
- F) od 0 do 25% hmotnostných najmenej jednej zlúčeniny fosforu, ktorá neobsahuje halogén a
- G) od 0 do 45% hmotnostných prísad,

pričom suma zložiek A až G predstavuje 100% hmotnostných.

2. Lisovacie hmoty podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že obsahujú ako základné zložky

- A) od 25 do 88,8% hmotnostných najmenej jedného polykarbonátu A,
- B) od 5 do 25% hmotnostných najmenej jedného štepeného polyméru B,
- C) od 5 do 40% hmotnostných najmenej jedného kopolyméru C,
- D) od 1 do 15% hmotnostných najmenej jedného zosieteného kaučuku D a
- E) od 0,2 do 3% hmotnostných najmenej jedného kopolyméru E.

3. Lisovacie hmoty podľa nároku 1 alebo 2, v ktorých sa ako zosietený kaučuk D použije zosietený kaučuk obsahujúci štepený obal pozostávajúci z od 95 do 100% hmotnostných metylmetakrylátu.

4. Lisovacie hmoty podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúce sa tým že, kopolymér E pozostáva z metylmetakrylátu a n-butylakrylátu alebo z metylmetakrylátu a 2-etylhexyl-akrylátu.

5. Použitie lisovacích hmôt podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, na prípravu výlis-  
kov, fólií alebo vlákien.

6. Použitie lisovacích hmôt podľa nároku 5, na prípravu karosériových častí.
7. Výlisky, fólie alebo vlákna získateľné z lisovacích hmôt podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4.
8. Karosériové časti získateľné z lisovacích hmôt podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4.