PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2001 - 1174

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 L 67/02
//(C 08 L 67/02, C 08 L 51:04, C 08 L 25:12)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.10.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19845317**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/07208**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/20500**

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

(72) Původce:
Fischer Michael, Ludwigshafen, DE;
Weber Martin, Maikammer, DE;
Ginss Christophe, Wolxheim, FR;
Berz Stephan, Frankfurt am Main, DE;
Kress Norbert, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Termoplastické tvarovací směsi pro vnitřní aplikace v motorových vozidlech

(57) Anotace:

Termoplastická tvarovací směs zpevněná skleněnými vlákny zahrnuje, vztaženo na celkové množství směsi, a) 10 až 97 % hmotn. složky A, kterou tvoří alespoň jeden aromatický polyester, b) 1 až 50 % hmotn. složky B, kterou tvoří alespoň jeden částicový roubovaný kopolymer, jehož měkká fáze má teplotu skelného přechodu menší než 0 °C a jehož střední velikost částic je 50 až 1000 nanometrů, c) 1 až 50 % hmotn. složky C, kterou tvoří alespoň jeden kopolymer vyrobený z následujících monomerů c1) 50 až 90 % hmotn. složky C1, kterou tvoří alespoň jeden vinylaromatický monomer, a c2) 10 až 25 % hmotn. složky C2, kterou tvoří akrylonitril a/nebo methakrylonitril, d) 1 až 50 % hmotn. složky D, kterou tvoří skleněná vlákna, e) 0 až 25 % hmotn. složky E, kterou tvoří ostatní slučitelné polymery, které jsou homogenně mísitelné se složkami A a/nebo C nebo které jsou v těchto složkách dispergovatelné, a f) 0 až 10 % hmotn. složky F, kterou tvoří běžně používané přísady, jako jsou činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, retardanty oxidace, lubrikační činidla a činidla pro snadné vyjímání z formy. Tvarované výrobky vyrobené z uvedených tvarovacích směsí se používají v interiérech motorových vozidel.

CZ 2001 - 1174 A3

JUDr. Miloš VOETIČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 8

Termoplastické tvarovací směsi pro vnitřní aplikace v motorových vozidlech

Oblast techniky

Předmětem tohoto vynálezu jsou termoplastické tvarovací směsi zpevněné skleněnými vlákny, tvarované výrobky vyrobené z těchto směsí a dále použití uvedených tvarovacích směsí při výrobě těchto tvarovaných výrobků.

Dosavadní stav techniky

Tvarované výrobky z polymerních materiálů, které se používají v interiérech motorových vozidel, musí splňovat vysoké požadavky týkající se jejich mechanických vlastností, povrchových vlastností, stárnutí a také jejich pachových vlastností. V současné době se pro výrobu tvarovaných výrobků, které se používají v interiérech motorových vozidel, používají různé polymerní materiály.

Jedním z používaných materiálů je polymerní směs vyrobená z akrylonitril-butadien-styrenového kopolymeru a polykarbonátu (označovaného zkratkou ABS/PC) zpevněná skleněnými vlákny. Avšak tento materiál má neuspokojivou odolnost proti účinkům ultrafialového záření, špatné vlastnosti týkající se tepelného stárnutí (konkrétně sníženou houževnatost a tažnost při přetržení způsobenou tepelným stárnutím), nevýhodné povrchové vlastnosti a zejména také špatné pachové vlastnosti. Pro účely tohoto vynálezu se pachovými vlastnostmi rozumí sklon materiálů k uvolňování, po uplynutí konkrétní doby stárnutí

při určité teplotě a za určitých klimatických podmínek, těkavých složek, které mají pronikavý zápach.

Dalším používaným materiálem je styren-maleinanhydridový kopolymer (označovaný také zkratkou SMA) zpevněný skleněnými vlákny. Také styren-maleinanhydridový kopolymer (SMA) má neuspokojivé povrchové vlastnosti, špatnou odolnost proti tepelnému stárnutí a rovněž tak špatné pachové vlastnosti.

Shora uvedené materiály jsou rovněž charakteristické nízkou tepelnou odolností, kterou je možné vyjádřit nízkou teplotou měknutí Vicat B (Vicat B < 130 °C). Dobrá tepelná odolnost a dobrá odolnost proti tepelnému stárnutí materiálů používaných pro shora uvedený účel je přitom nezbytná, protože teplota interiéru motorového vozidla může výrazně vzrůst, a to zejména v případě, kdy je motorové vozidlo vystaveno slunečnímu záření.

Shora uvedené nevýhody je možné odstranit použitím polymerních materiálů na bázi polymerních směsí vyrobených z polybutylentereftalátu, akrylonitril-styren-akrylátového kopolymeru a polystyren-akrylonitrilového kopolymeru (které se označují zkratkou PBT/ASA/PSAN). Materiály tohoto typu byly obecně popsány ve zveřejněné německé patentové přihlášce číslo DE-A 39 11 828. Příklady uvedené v této přihlášce se týkají tvarovacích směsí, ve kterých polystyren-akrylonitrilové kopolymery (PSAN) obsahují vysoký podíl akrylonitrilu. Avšak tvarované výrobky vyrobené z těchto tvarovacích směsí jsou rovněž charakteristické špatnými emisními vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu jsou tvarovací směsi vhodné pro výrobu tvarovaných výrobků, které se používají v interiéru motorových vozidel, a které mají výhodný profil vlastností ve smyslu jejich mechanických, optických a vjemových vlastností, přičemž mají zejména dobrou tepelnou odolnost a dobrou odolnost proti tepelnému stárnutí a dobré emisní vlastnosti a/nebo pachové vlastnosti.

Bylo zjištěno, že uvedených vlastností je možné dosáhnout pomocí termoplastické směsi zpevněné skleněnými vlákny, která zahrnuje, vztaženo na celkové množství složek A až D a, v případě potřeby, složek E a F, které dohromady tvoří 100 hmotnostních procent,

a) od 10 hmotnostních procent do 97 hmotnostních procent složky A, kterou tvoří alespoň jeden aromatický polyester,

b) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky B, kterou tvoří alespoň jeden částečkovitý roubovaný kopolymer, jehož měkká fáze má teplotu skelného přechodu menší než 0 °C a jehož střední velikost částic je od 50 nanometrů do 1000 nanometrů,

c) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky C, kterou tvoří alespoň jeden kopolymer vyrobený z následujících monomerů:

c1) od 50 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent složky C1, kterou tvoří alespoň jeden vinylaromatický monomer, a

c2) od 10 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent složky C2, kterou tvoří akrylonitril a/nebo methakrylonitril,

d) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky D, kterou tvoří skleněná vlákna,

e) od 0 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent složky E, kterou tvoří ostatní slučitelné polymery, které jsou homogenně mísitelné se složkami A a/nebo C nebo které jsou v těchto složkách dispergovatelné, a

f) od 0 hmotnostních procent do 10 hmotnostních procent složky F, kterou tvoří běžně používané přísady, jako jsou činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, saze, pigmenty, antioxidační činidla, lubrikační činidla a činidla pro snadné vyjímání z formy.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku A od 10 hmotnostních procent do 97 hmotnostních procent, výhodně od 20 hmotnostních procent do 75 hmotnostních procent, výhodněji od 30 hmotnostních procent do 60 hmotnostních procent, aromatického polyesteru. Uvedené polyestery, které jsou přítomné v nových tvarovacích směsích podle předmětného vynálezu, jsou všeobecné známé.

Tyto polyestery je možné vyrobit reakcí kyseliny tereftalové, jejích esterů nebo jiných derivátů vytvářejících ester, s 1,4-butandiolem, 1,3-propandiolem, respektive s 1,2-ethandiolem, přičemž při této výrobě se používají všeobecně známé způsoby.

Až 20 molárních procent kyseliny tereftalové je možné nahradit jinými dikarboxylovými kyselinami. Jako příklad takovéto dikarboxylové kyseliny je možné uvést kyseliny naftalendikarboxylové, kyselinu isoftalovou, kyselinu adipovou, kyselinu azelaovou, kyselinu sebakovou, kyselinu dodekandiovou a kyseliny cyklohexandikarboxylové, směsi těchto kyselin a deriváty uvedených kyselin vytvářející estery.

Až 20 molárních procent uvedených dihydoxysloučenin, tj. 1,4-butandiolu, 1,3-propandiolu, respektive 1,2-ethandiolu, je možné nahradit jinými dihydroxysloučeninami, jako je například 1,6-hexandiol, 1,4-hexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,4-di(hydroxymethyl)cyklohexan, bisfenol A, neopentylglykol, směsi těchto diolů nebo také deriváty těchto diolů vytvářející estery.

Výhodnými aromatickými polyestery jsou polyethylentereftalát (PET), polytrimethylentereftalát (PTT) a zejména pak polybutylentereftalát (PBT), jejichž vytvoření zahrnuje použití pouze kyseliny tereftalové a odpovídajících diolů, kterými jsou 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol a 1,4-butandiol. Část nebo veškerý uvedený aromatický polyester může být podle předmětného vynálezu použit ve formě recyklovaného polyesterového materiálu, jako je znovu

rozemletý polyethylentereftalát (PET) získávaný z plastových lahví nebo ze zbytků vznikajících při výrobě lahví.

Ve zvlášť výhodném provedení předmětného vynálezu je složka A složená z

a1) 60 hmotnostních procent až 99 hmotnostních procent, výhodněji z 80 hmotnostních procent až 95 hmotnostních procent, polybutylentereftalátu, a

a2) 1 hmotnostního procenta až 40 hmotnostních procent, výhodněji z 5 hmotnostních procent až 20 hmotnostních procent, polyethylentereftalátu.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku B od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent, výhodně od 1 hmotnostního procenta do 25 hmotnostních procent, výhodněji od 2 hmotnostních procent do 15 hmotnostních procent a ještě výhodněji od 2 hmotnostních procent do 10 hmotnostních procent, alespoň jednoho částečkovitého roubovaného kopolymeru, jehož měkká fáze má teplotu skelného přechodu menší než 0 °C a jehož střední velikost částic je od 50 nanometrů do 1000 nanometrů.

Složkou B je výhodně roubovaný kopolymer vyrobený z

b1) 50 hmotnostních procent až 90 hmotnostních procent částečkovitého roubovacího základu B1, jehož teplota skelného přechodu je menší než 0 °C, a

b2) 10 hmotnostních procent až 50 hmotnostních procent roubu B2 vyrobeného z následujících monomerů:

b21) složky B21, kterou tvoří od 50 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent vinylaromatického monomeru, a

b22) složky B22, kterou tvoří od 10 hmotnostních procent do 49 hmotnostních procent akrylonitrilu a/nebo methakrylonitrilu.

Uvedený částečkovitý roubovací základ B1 může zahrnovat od 70 hmotnostních procent do 100 hmotnostních procent konjugovaného dienu a od 0 hmotnostních procent do 30 hmotnostních procent bifunkčního monomeru obsahujícího dvě nekonjugované olefinické dvojné vazby. Roubovací základy tohoto typu se používají například jako složka B v akrylonitril-butadien-styrenovém polymeru (ABS) nebo v methylmethakrylát-butadien-styrenovém polymeru (MBS).

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu je roubovací základ B1 složený z následujících monomerů:

b11) složky B11, kterou tvoří 75 hmotnostních procent až 99,9 hmotnostního procenta alkylakrylátu obsahujícího v alkylovém řetězci od 1 do 10 atomů uhlíku,

b12) složky B12, kterou tvoří od 0,1 hmotnostního procenta do 10 hmotnostních procent alespoň jednoho

polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě nekonjugované olefinické dvojné vazby, a

b13) složky B13, kterou tvoří od 0 hmotnostních procent do 24,9 hmotnostního procenta jednoho nebo více dalších kopolymerovatelných monomerů.

Roubovacím základem B1 podle předmětného vynálezu je elastomer, jehož teplota skelného přechodu je výhodně nižší než -20 °C, výhodněji nižší než -30 °C.

Hlavními monomery B11, které se používají při výrobě uvedeného elastomeru, jsou akryláty obsahující v alkoholové složce od 1 do 10 atomů uhlíku, výhodně od 4 do 8 atomů uhlíku. Zvlášť výhodně se jako monomery B11 používají isobutylakrylát a n-butylakrylát a také 2-ethylhexylakrylát, přičemž nejvýhodněji se používá n-butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát.

Kromě uvedených akrylátů se při výrobě uvedeného elastomeru používá síťovací monomer B12, jehož množství je od 0,1 hmotnostního procenta do 10 hmotnostních procent, výhodně od 0,1 hmotnostního procenta do 5 hmotnostních procent, výhodně od 1 hmotnostního procenta do 4 hmotnostních procent, a kterým je polyfunkční monomer obsahující alespoň dvě nekonjugované olefinické dvojné vazby. Jako příklad takového monomeru je možné uvést divinylbenzen, diallylfumarát, diallylftalát, triallylkyanurát, triallylisokyanurát, tricyklodecenylakrylát a dihydrodicyklopentadienylakrylát; výhodným monomerem tohoto typu je tricyklodecenylakrylát a dihydrodicyklopentadienylakrylát.

Struktura roubovacího základu B1 podle předmětného vynálezu může vedle monomerů B11 a B12 zahrnovat také až 24,9 hmotnostního procenta, výhodně až 20 hmotnostních procent, dalších kopolymerovatelných monomerů vybraných výhodně ze skupiny zahrnující 1,3-butadien, styren, α-methylstyren, akrylonitril, methakrylonitril a alkylmethakryláty obsahující v alkylovém řetězci od 1 do 8 atomů uhlíku, nebo směsi uvedených monomerů. Ve zvlášť výhodném provedení předmětného vynálezu není v roubovacím základu B1 přítomen 1,3-butadien a tento roubovací základ je konkrétně tvořen pouze složkami B11 a B12.

Na roubovací základ B1 podle předmětného vynálezu je naroubován roub B2 vyrobený z následujících monomerů:

b21) složky B21, kterou tvoří od 50 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodně od 60 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodněji od 65 hmotnostních procent do 80 hmotnostních procent, vinylaromatického monomeru, a

b22) složky B22, kterou tvoří od 10 hmotnostních procent do 50 hmotnostních procent, výhodně od 10 hmotnostních procent do 40 hmotnostních procent, výhodněji od 20 hmotnostních procent do 35 hmotnostních procent, akrylonitrilu nebo methakrylonitrilu nebo jejich směsí.

Jako příklady vinylaromatických monomerů je možné uvést nesubstituovaný styren a substituované styreny, jako je

α-methylstyren, p-chlorstyren a p-chlor-α-methylstyren. Výhodným vinylaromatickým monomerem podle předmětného vynálezu je nesubstituovaný styren a α-methylstyren, zejména pak nesubstituovaný styren.

Při provedení předmětného vynálezu je střední velikost částic složky B od 50 nanometrů do 200 nanometrů, výhodně přibližně 100 nanometrů.

Při jiném provedení předmětného vynálezu je střední velikost částic složky B od 200 nanometrů do 1000 nanometrů, výhodně přibližně 500 nanometrů.

Ve zvlášť výhodném provedení předmětného vynálezu obsahuje složka B částice o dvou různých rozděleních podle velikosti částic, přičemž obsahuje od 10 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodně od 30 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodněji od 50 hmotnostních procent do 75 hmotnostních procent, jemnozrnného roubovacího kopolymeru, jehož střední velikost částic je od 50 nanometrů do 200 nanometrů, výhodně přibližně 100 nanometrů, a od 10 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodně od 10 hmotnostních procent do 70 hmotnostních procent, výhodněji od 25 hmotnostních procent do 50 hmotnostních procent, hrubozrnného roubovacího kopolymeru, jehož střední velikost částic je od 250 nanometrů do 1000 nanometrů, výhodně přibližně 500 nanometrů.

Uváděné hodnoty střední velikosti částic a rozdělení podle velikosti částic jsou velikosti stanovené z celkového rozdělení hmotností. Střední velikost částic podle předmětného

vynálezu je ve všech případech rovna hodnotě váženého průměru velikosti částic. Stanovení této hodnoty je založeno na metodě popsané v publikaci W. Scholtan a H. Lange, *Kolloid-Z. und Z.-Polymere* 250, (1972), 782-796, při které se používá analytická ultracentrifuga. Uvedeným ultracentrifugovým měřením je možné získat celkové rozdělení hmotností částic o daných průměrech, které obsahuje vzorek. Z tohoto údaje je možné odvodit jaké množství částic, vyjádřené v hmotnostních procentech, má průměr stejný nebo menší než je konkrétní velikost částic. Střední průměr částice, který se označuje také symbolem d_{50}, uvedeného celkového rozdělení hmotností, je v tomto popisu definován jako průměr částice, při kterém 50 hmotnostních procent částic má průměr menší než je průměr odpovídající hodnotě d_{50}. Stejně tak má potom 50 hmotnostních procent částic průměr větší než je hodnota d_{50}. K popisu šířky rozdělení velikostí kaučukových částic podle předmětného vynálezu se spolu s hodnotou d_{50} (což je hodnota středního průměru částic) používají hodnoty d_{10} a d_{90} získané z hodnoty celkového rozdělení hmotností částic. Uvedené hodnoty d_{10} a d_{90} získané z hodnoty celkového rozdělení hmotnosti částic jsou definovány podobně jako hodnota d_{50} s tím rozdílem, že jejich základ tvoří 10 hmotnostních procent, respektive 90 hmotnostních procent částic. Koeficient

$$Q = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$$

vyjadřuje míru šířky rozdělení podle velikosti částic. Emulzní polymery A, které je možné použít podle předmětného vynálezu jakožto složky A, mají výhodně hodnotu koeficientu Q menší než 0,5, výhodněji menší než 0,35.

Roubovaný kopolymer B podle předmětného vynálezu obecně obsahuje jednu nebo více vrstev, tzn. že se jedná o polymer, který je složený z jádra a jedné nebo více slupek. Uvedený polymer je tvořen základem B1 (označovaným v tomto textu výrazem roubovací základ) a jednou nebo výhodně více vrstvami B2 (označovanými v tomto textu výrazem roub), které jsou naroubovány na uvedený základ B1, a které se v dané oblasti techniky označují jako tzv. rouby nebo roubované slupky.

Provedením jednoho nebo více roubování je možné nanést na kaučukové částice podle předmětného vynálezu jednu nebo více roubovaných slupek, přičemž každá z takto naroubovaných slupek může mít jinou strukturu. Kromě uvedených roubovacích monomerů a spolu s těmito monomery je možné naroubovat také polyfunkční síťovací monomery nebo monomery obsahující reaktivní skupiny (viz. například zveřejněná přihláška evropského patentu číslo EP-A 0 230 282, zveřejněná německá patentová přihláška číslo DE-A 36 01 419 a zveřejněná přihláška evropského patentu číslo EP-A 0 269 861).

Při jednom provedení předmětného vynálezu slouží jako roubovací základ B1 síťované akrylátové polymery, jejichž teplota skelného přechodu je menší než 0 °C. Uvedené síťované akrylátové polymery by výhodně měly mít teplotu skelného přechodu menší než -20 °C, výhodněji menší než -30 °C.

V principu může struktura uvedeného roubovaného kopolymeru rovněž obsahovat dvě nebo více vrstev, přičemž alespoň jedna vnitřní vrstva má teplotu skelného přechodu menší než 0 °C a

nejvrchnější vrstva by měla mít teplotu skelného přechodu větší než 23 °C.

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu je roub B2 složen z alespoň jedné roubované slupky. Nejvrchnější roubovaná slupka tohoto roubu má teplotu skelného přechodu vyšší než 30 °C, přičemž polymer vyrobený z monomerů obsažených v roubu B2 by měl teplotu skelného přechodu větší než 80 °C.

Skupina vhodných způsobů výroby roubovaných kopolymerů B zahrnuje polymeraci v emulzi, polymeraci v roztoku, polymeraci v monomeru a polymeraci v suspenzi. Roubované kopolymery B podle předmětného vynálezu se výhodně vyrábějí radikálovou polymerací v emulzi při teplotě v rozmezí od 20 °C do 90 °C s použitím iniciačních činidel, která jsou rozpustná ve vodě a/nebo v oleji, jako je peroxodisulfát nebo benzoylperoxid, nebo v přítomnosti redoxních iniciačních činidel. Redoxní iniciační činidla jsou rovněž vhodná pro použití při polymeraci probíhající při teplotě nižší než 20 °C.

Vhodné způsoby polymerace v emulzi jsou popsány ve zveřejněných německých patentových přihláškách číslo DE-A 28 26 925, DE-A 31 49 358 a v německém patentu číslo DE-C-12 60 135.

Ke vzniku uvedených roubovaných slupek výhodně dochází při emulzním polymeračním procesu, který byl popsán v německých patentových přihláškách číslo DE-A-32 27 555, DE-A-31 49 357, DE-A-31 49 358 a DE-A-34 14 188. Při způsobech popsaných v německém patentu číslo DE-C-12 60 135, ve zveřejněné německé

patentové přihlášce číslo DE-A-28 26 925 nebo v publikaci *Applied Polymer Science*, vol. 9 (1965), 2929 se výhodně používají částice o shora uvedené velikosti, tj. o velikosti v rozmezí od 50 nanometrů do 1000 nanometrů. Použití polymerů s různými velikostmi částic bylo popsáno například ve zveřejněné německé patentové přihlášce číslo DE-A-28 26 925 a v patentu Spojených států amerických číslo US 5 196 480.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku C od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent, výhodně od 10 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent, výhodněji od 12 hmotnostních procent do 20 hmotnostních procent kopolymeru vyrobeného z následujících monomerů:

c1) složky C1, kterou tvoří od 75 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, výhodně od 77 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, zvlášť výhodně od 81 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent, alespoň jednoho vinylaromatického monomeru, a

c2) složky C2, kterou tvoří od 10 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent, výhodně od 10 hmotnostních procent do 23 hmotnostních procent, zvlášť výhodně od 10 hmotnostních procent do 19 hmotnostních procent a ještě výhodněji od 15 hmotnostních procent do 19 hmotnostních procent, akrylonitrilu a/nebo methakrylonitrilu.

Vhodnými vinylaromatickými monomery jsou shora uvedené monomery C1 a vinylaromatické monomery uvedené výše jako

složka B21. Složkou C je výhodně amorfní polymer popsaný výše v souvislosti s roubem B2. Při jednom z provedení předmětného vynálezu zahrnuje složka C kopolymer styrenu a/nebo α-methylstyrenu s akrylonitrilem. Obsah akrylonitrilu v těchto kopolymerech tvořících složku C nepřevyšuje v tomto případě 25 hmotnostních procent a obecně se pohybuje v rozmezí od 0 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent, výhodně od 10 hmotnostních procent do 22 hmotnostních procent, výhodněji od 10 hmotnostních procent do 19 hmotnostních procent a ještě výhodněji od 15 hmotnostních procent do 19 hmotnostních procent. Složka C rovněž zahrnuje volné, neroubované styren-akrylonitrilové kopolymery vzniklé během roubovací kopolymerace při přípravě složky B. Podle podmínek zvolených při roubovací kopolymeraci, při které vzniká roubovaný kopolymer B, je možné, že již během této roubovací kopolymerace dochází ke vzniku dostatečného podílu složky C. Avšak obecně je nezbytné produkty vzniklé při uvedené roubovací kopolymeraci smíchat s dalším, zvlášť připraveným, podílem složky C.

Tímto dalším, zvlášť připraveným, podílem složky C může výhodně být styren-akrylonitrilový kopolymer, α-methylstyren-akrylonitrilový kopolymer nebo α-methylstyren-styren-akrylonitrilový kopolymer. Důležité je, že obsah akrylonitrilu v kopolymerech C podle předmětného vynálezu nepřevyšuje 25 hmotnostních procent, výhodně nepřevyšuje 19 hmotnostních procent. Uvedené kopolymery je možné používat jako složku C buď samostatně nebo ve formě směsi a uvedeným dalším, zvlášť připraveným, podílem složky C nových tvarovacích směsí podle předmětného vynálezu tak může být například směs styren-akrylonitrilového kopolymeru (PSAN) a α-methylstyren-

akrylonitrilového kopolymeru. Obsah akrylonitrilu v různých kopolymerech tvořících složku C se může rovněž lišit, avšak složka C je výhodně jednoduše tvořena jedním nebo více styren-akrylonitrilovými kopolymery, které se mohou vzájemně lišit obsahem akrylonitrilu. Ve zvlášť výhodném provedení předmětného vynálezu je složka C tvořena jednoduše jedním styren-akrylonitrilovým kopolymerem.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku D od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent, výhodně od 5 hmotnostních procent do 50 hmotnostních procent, výhodněji od 7 hmotnostních procent do 45 hmotnostních procent a ještě výhodněji od 10 hmotnostních procent do 40 hmotnostních procent skleněných vláken. Tato vlákna jsou komerčně dostupným produktem.

Průměrná délka těchto vláken v tvarovacích směsích podle předmětného vynálezu je výhodně od 0,1 milimetru do 0,5 milimetru, výhodně od 0,1 milimetru do 0,4 milimetru a jejich průměr je v rozmezí od 6 mikrometrů do 20 mikrometrů. Zvlášť výhodně se podle předmětného vynálezu používají skleněná vlákna E. Pro dosažení lepší přilnavosti mohou být uvedená skleněná vlákna potažena vrstvou organosilanů, epoxysilanů nebo jinými polymerními vrstvami.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku E od 0 hmotnostního procenta do 25 hmotnostních procent dalších polymerů, které jsou homogenně mísitelné se složkami A a/nebo C nebo dispergovatelné v těchto složkách. Jako příklad polymeru, který může být takto použit, je možné uvést vhodné, běžně používané (roubované) kaučuky, jako jsou

ethylen-vinylacetátové kaučuky, silikonové kaučuky, polyetherové kaučuky, hydrogenované dienové kaučuky, polyalkenamerové kaučuky, akrylátové kaučuky, ethylen-propylenové kaučuky, ethylen-propylen-dienové kaučuky a butylové kaučuky, methylmethakrylát-butadien-styrenové (MBS) kaučuky, methylmethakrylát-butylakrylát-styrenové kaučuky, pokud jsou mísitelné se směsnou fází vytvořenou ze shora uvedených složek A, B a C nebo pokud jsou v této fázi dispergovatelné. Výhodně se podle předmětného vynálezu používá akrylátový kaučuk, ethylen-propylenový (EP) kaučuk a ethylen-propylen-dienový (EPDM) kaučuk. Dále je možné také použít polymery nebo kopolymery mísitelné nebo slučitelné se směsnou fází vytvořenou ze shora uvedených složek B a C, jako jsou například polykarbonáty, polymethakryláty, zejména polymethylmethakrylát (PMMA), polyfenylenethery nebo syndiotaktický polystyren. Dále je rovněž možné použít reaktivní kaučuky, které se vážou k polyesteru (složce A) kovalentní vazbou, jako jsou například částečkovité akrylátové kaučuky a/nebo polyolefinové kaučuky roubované anhydridy, jako je maleinanhydrid, nebo epoxysloučeninami, jako je glycidylmethakrylát. Konečně je rovněž možné použít jeden nebo více polymerů nebo kopolymerů, které jsou přítomné v rozhraní mezi amorfní fází tvořenou složkami B a/nebo C a krystalickou nebo semikrystalickou fází tvořenou složkou A, a zvýšit tak vzájemnou přilnavost těchto dvou fází. Jako příklad polymerů tohoto typu je možné uvést roubované kopolymery vyrobené z polybutylentereftalátu (PBT) a polystyren-akrylonitrilového kopolymeru (PSAN) a segmentované kopolymery, jako jsou blokové kopolymery nebo multiblokové kopolymery vyrobené z alespoň jednoho segmentu polybutylentereftalátu (PBT) o molekulové hmotnosti $M_W > 1000$ a alespoň jednoho segmentu polystyren-

akrylonitrilového kopolymeru (PSAN) nebo segmentu slučitelného/mísitelného s polystyren-akrylonitrilovým kopolymerem (PSAN) o molekulové hmotnosti $M_W > 1000$.

Nová tvarovací směs podle předmětného vynálezu zahrnuje jakožto složku F od 0 hmotnostních procent do 10 hmotnostních procent běžně používaných přísad. Jako příklad přísad tohoto typu je možné uvést činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, činidla zpomalující oxidaci (tzv. retardanty oxidace), lubrikační činidla, činidla pro snadné vyjímání z formy, barviva, pigmenty, nukleační činidla, antistatická činidla, antioxidanty, stabilizační činidla pro zlepšení tepelné stability, pro zlepšení světelné stability, pro zvýšení odolnosti proti hydrolýze a chemické odolnosti, činidla bránící tepelnému rozkladu a zejména lubrikační činidla používaná při výrobě tvarovaných výrobků. Tyto přísady je možné do směsí podle předmětného vynálezu přidávat kdykoli během jejich výroby, avšak výhodně se tyto přísady přidávají hned na počátku smíchávání jednotlivých složek směsi, takže již během tohoto počátečního stádia je možné využít stabilizační účinky (nebo jiné specifické účinky) uvedených přísad. Tepelnými stabilizátory nebo retardanty oxidace jsou obvykle halogenidy kovů (tj. chloridy, bromidy nebo jodidy) odvozené od kovů I. skupiny periodické tabulky prvků (jako je například lithium (Li), sodík (Na), draslík (K) nebo měď (Cu)).

Vhodnými stabilizačními činidly podle předmětného vynálezu jsou obvyklé stericky bráněné fenoly, nebo vitamin E nebo sloučeniny s podobnou strukturou. Rovněž vhodné je použití světelných stabilizátorů na bázi stericky bráněných aminů

(tzv. stabilizátorů HALS). Dále se vhodně při uskutečňování předmětného vynálezu používají benzofenon a jeho deriváty, resorcinol a jeho deriváty, salicyláty, benzotriazol a jeho deriváty a další sloučeniny (jako jsou například produkty dodávané pod obchodním názvem Irganox®, Tinuvin®, jako je Tinuvin® 770 (což je absorpční činidlo HALS na bázi bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebakátu) nebo Tinuvin® P (což je činidlo absorbující ultrafialové záření na bázi (2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylfenolu), nebo výrobek dostupný pod obchodním názvem Topanol®). Uvedená činidla se obvykle používají v množstvích maximálně 2 hmotnostní procenta, vztaženo na hmotnost celé směsi.

Jako příklad vhodného lubrikačního činidla a vhodného činidla pro snadné vyjímání z formy je možné uvést kyselinu stearovou a její deriváty, stearylalkohol, stearáty a obecně vyšší mastné kyseliny, jejich deriváty a vhodné směsi mastných kyselin obsahujících od 12 do 30 atomů uhlíku. Množství těchto přísad přidávaných do směsí podle předmětného vynálezu je od 0,05 hmotnostního procenta do 1 hmotnostního procenta.

Dalšími přísadami, které je možno použít podle předmětného vynálezu, jsou silikonové oleje, oligomerní isobutylen nebo podobné látky. Obvykle používaná množství tohoto typu přísad se pohybují od 0,05 hmotnostního procenta do 5 hmotnostních procent. Dále je možné při uskutečňování předmětného vynálezu používat pigmenty, barviva, zjasňovače barev, jako jsou ultramarinová modř, různé ftalokyaniny, oxid titaničitý, různé sulfidy kadmia a deriváty kyseliny perylentetrakarboxylové. Dalšími použitelnými přísadami jsou saze, které se používají v čisté formě nebo ve formě matečné pryžové směsi.

Použité množství činidel usnadňujících zpracování a stabilizačních činidel, jako jsou činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, lubrikační činidla a antistatická činidla, se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,01 hmotnostního procenta do 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací směsi.

Dále je při uskutečňování tohoto vynálezu možné použít například až 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací směsi, nukleačních činidel, jako je mastek, fluorid vápenatý, fenylfosfornan sodný, oxid hlinitý nebo jemně rozmělněný polytetrafluorethylen. Výhodně se do směsí podle předmětného vynálezu přidává až přibližně 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací směsi, změkčovadel, jako je dioktylftalát, dibenzylftalát, butylbenzylftalát, uhlovodíkové oleje, N-(n-butyl)benzensulfonamid nebo o-toluenethylsulfonamid, respektive p-toluenethylsulfonamid. Do směsí podle předmětného vynálezu je rovněž možné přidat až přibližně 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací směsi, barvicích činidel, jako jsou barviva a pigmenty.

Složky A, B, C, D a, v případě potřeby, složky E a F je možné spolu vzájemně míchat jakýmkoli způsobem, při kterém se používají známé postupy. Složky A až D a, v případě potřeby, složky E a F je možné spolu mísit jako takové nebo ve formě směsí jedné složky s jednou nebo více dalšími složkami. Například složka B může být předem smíchána s částí nebo veškerým množstvím složky C a, v případě potřeby, se složkami E a F a následně smíchána s ostatními složkami. Pokud byly složky B a C vyrobeny například polymerací v emulzi, je

možné výsledné polymerní disperze spolu navzájem smíchat, přičemž po tomto stupni postupně následuje stupeň společného vysrážení daných polymerů a zpracování polymerní směsi. Avšak výhodně se složky B a C spolu mísí spojeným extrudováním, hnětením nebo válcováním uvedených složek, přičemž v případě potřeby je možné složky B a C předem oddělit z roztoku nebo vodné disperze vzniklé během uvedené polymerace. Nové termoplastické tvarovací směsi podle předmětného vynálezu je možné vyrobit například roztavením složky A v extruderu spolu s jednotlivými složkami B a C nebo se směsí vytvořenou z těchto složek a, v případě potřeby, se složkami E a F, a přidáváním skleněných vláken, která se přivádějí do tohoto extruderu.

Nové tvarovací směsi podle předmětného vynálezu je možné zpracovávat známými způsoby používanými při zpracovávání termoplastů, přičemž tímto zpracováním vznikají tvarované výrobky. Konkrétně je uvedené tvarované výrobky možné vyrábět tepelným tvarováním, extrudováním, vstřikovacím tvarováním, kalandrováním, vyfukováním, lisováním, tlakovým spékáním, tepelným tvarováním nebo spékáním, výhodně však vstřikovacím tvarováním. Tvarované výrobky, které je možné vyrobit z nových tvarovacích směsí podle tohoto vynálezu, jsou také předmětem tohoto vynálezu.

Tvarované výrobky vyrobené z nových tvarovacích směsí podle předmětného vynálezu jsou charakteristické jen nízkou emisí těkavých složek, které mají pronikavý zápach. Pachové vlastnosti polymerních materiálů jsou vyhodnocovány podle standardu DIN 50011/PV 3900, který se rovněž používá při hodnocení vlastností součástek používaných v interiérech

motorových vozidel. Tvarované výrobky podle předmětného vynálezu jsou podle výsledků pachových zkoušek, provedených podle shora uvedeného standardu, obecně hodnoceny lepším stupněm než stupeň 5, výhodně lepším stupněm než stupeň 4, zvlášť výhodně lepším stupněm než stupeň 3,5. Emise uhlíku z tvarovaných výrobků podle tohoto vynálezu jsou podle standardu PV 3341 obecně menší než 50 mikrogramů/gram, výhodně menší než 40 mikrogramů/gram, zvlášť výhodně menší než 30 mikrogramů/gram.

Tvarované výrobky podle předmětného vynálezu mají rovněž dobrou tepelnou odolnost. Teplota měknutí Vicat B těchto výrobků je obecně vyšší než 130 °C, výhodně vyšší než 140 °C, zvlášť výhodně vyšší než 150 °C.

Tvarované výrobky podle předmětného vynálezu mají rovněž dobrou odolnost proti tepelnému stárnutí. Tak například rázová houževnatost tvarovaných výrobků podle předmětného vynálezu, která se stanovuje podle standardu ISO 179/1eU, po 1000 hodinách nepřetržitého tepelného stárnutí při teplotě 130 °C je obecně větší než 25 kilojoulů/m^2, výhodně větší než 30 kilojoulů/m^2. Tažnost při přetržení tvarovaných výrobků podle předmětného vynálezu po 1000 hodinách nepřetržitého tepelného stárnutí při teplotě 130 °C je obecně větší než 1,5 procenta, výhodně větší než 2 procenta.

Tvarované výrobky podle předmětného vynálezu mají rovněž dobré mechanické vlastnosti. Tak například jejich modul pružnosti je obecně větší než 6000 megapascalů, výhodně větší než 6500 megapascalů, jejich napětí na mezi kluzu je obecně větší než 100 megapascalů, výhodně větší než 110 megapascalů,

jejich rázová houževnatost, stanovená podle standardu ISO 179/1eU, je obecně větší než 40 kilojoulů/m^2, výhodně větší než 45 kilojoulů/m^2, jejich rázová houževnatost bez předchozího tepelného stárnutí, stanovená podle standardu ISO 179/1eA, je obecně větší než 6 kilojoulů/m^2 a jejich HDT B (měřená podle standardu ISO 75, metoda B) je obecně větší než 190 °C, výhodně větší než 200 °C a jejich tekutost (MVR 250 °C/při zatížení 98,07 Newtonů (10 kilopondů)) je větší než 20 gramů/cm^3, výhodně větší než 40 gramů/cm^3.

I po 1000 hodinách nepřetržitého tepelného stárnutí při teplotě 130 °C nevykazují tvarované výrobky podle předmětného vynálezu křehký lom při penetrační zkoušce prováděné při teplotě -30 °C a tloušťce fólie 2 a 3 milimetry podle standardu ISO 6603/2.

Již zmíněná vysoká tepelná odolnost, dobrá odolnost proti tepelnému stárnutí, dobré mechanické vlastnosti a dobré povrchové vlastnosti tvarovaných výrobků podle předmětného vynálezu činí tyto výrobky vhodnými pro širokou oblast použití. Jako příklady použití tvarovaných výrobků podle tohoto vynálezu je možné uvést kryty kamery, tubusové sekce dalekohledů, parní potrubí v digestořích, části tlakových kotlů, kryty horkovzdušných grilů a kryty čerpadel, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady.

Shora uvedené vlastnosti činí tvarované výrobky podle tohoto vynálezu zvlášť vhodné pro použití v motorových vozidlech.

Jako příklady tvarovaných výrobků vyrobených zejména z tvarovacích směsí podle předmětného vynálezu je možné uvést různé součástky, jako jsou kryty spínačů světel, kryty světel, kryty centrálního elektronického systému, několikabodové konektory, zástrčky, kryty řídících jednotek ABS, nosiče identifikačních štítků a rovněž střešní nosiče.

Již zmiňované dobré emisní vlastnosti tvarovaných výrobků podle předmětného vynálezu činí tyto výrobky zvlášť vhodnými pro použití v interiérech motorových vozidel. Skupina tvarovaných výrobků vyrobených z tvarovacích směsí podle předmětného vynálezu proto zahrnuje zejména ochranné kryty, úložné přihrádky, nosiče přístrojových desek, dveřní obklady, součástky pro středovou konzolu, uchycovací prvky pro rádio a klimatizační systém, kryty středových konzol, kryty rádií, klimatizace a popelníku, prvky prodlužující středovou konzolu, odkládací kapsy, úložné prostory ve dveřích u řidiče a u spolujezdce, úložné prostory ve středové konzole, součástky používané v sedadlech řidiče a spolujezdce, jako jsou krytiny sedadel, potrubí rozmrazovače, kryty vnitřního zpětného zrcátka, prvky posuvné střechy, jako jsou rámy posuvné střechy, ochranné okraje přístrojů, přístrojové zásuvky, horní a dolní kryty sloupku řízení, potrubí pro přívod vzduchu, větráky a nástavce pro zařízení na individuální směrování proudu vzduchu a pro rozmrazovací potrubí, postranní dveřní kryty, kryty v oblasti kolen, vzduchové vyfukovací hubice, ústí rozmrazovačů, vypínače a páky. Uvedené výrobky jsou pouze vybranými příklady možného použití tvarovaných výrobků vyrobených z tvarovacích směsí podle předmětného vynálezu v interiérech motorových vozidel.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž použití tvarovacích směsí podle tohoto vynálezu pro výrobu shora uvedených tvarovaných výrobků.

Vynález je dále podrobněji popsán v níže uvedených příkladech, které nijak neomezují jeho rozsah.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 4 a srovnávací příklad

Množství polybutylentereftalátu (PBT), standardního nebo recyklovaného polyethylenterftalátu (PET), skleněných vláken, roubovaných kaučuků P1 a P2, kopolymeru PSAN1, kopolymeru PSAN2 a kopolymeru PSAN3 a přísad, která jsou uvedena v tabulce 1, byla smíchána ve šnekovém extruderu při teplotě od 250 °C do 270 °C. Z takto připravených tvarovacích směsí byly vstřikovacím tvarováním vyrobeny testovací vzorky odpovídající relevantnímu standardu DIN.

P1 byl jemnozrnný akrylonitril-styren-akrylátový (ASA) roubovaný kaučuk obsahující v naroubované styren-akrylonitrilové (SAN) slupce 25 hmotnostních procent akrylonitrilu, jehož průměrná velikost částic byla přibližně 100 nanometrů.

P2 byl hrubozrnný akrylonitril-styren-akrylátový (ASA) roubovaný kaučuk, jehož průměrná velikost částic byla přibližně 500 nanometrů.

PSAN1 byl styren-akrylonitrilový kopolymer obsahující 25 hmotnostních procent akrylonitrilu.

PSAN2 byl styren-akrylonitrilový kopolymer obsahující 19 hmotnostních procent akrylonitrilu.

PSAN3 byl styren-akrylonitrilový kopolymer obsahující 35 hmotnostních procent akrylonitrilu.

Emisní vlastnosti byly měřeny podle standardu PV 3341 a podle standardu DIN 50011/PV 3900 C3.
Emise zápachu podle standardu DIN 50011/PV 3900 C3 byly měřeny následujícím způsobem:

50 cm^3 vzorku bylo těsně uzavřeno v 1 litrové nádobě opatřené těsněním a víkem bez zápachu a takto uzavřený vzorek byl uložen na 2 hodiny do předehřáté ohřívací komory, ve které koloval vzduch o teplotě 80 °C. Testovací nádoba byla vyjmuta z ohřívací komory, ochlazena na teplotu 60 °C a následně byly alespoň třemi zkoušejícími hodnoceny pachové vlastnosti vzorku. Zápach byl hodnocen pomocí stupnice tvořené stupni 1 až 6, přičemž bylo možné použít i mezilehlé hodnoty polovin jednotlivých stupňů.

Při hodnocení byla použita tato hodnotící stupnice:

Stupeň 1 Nedetekovatelný zápach
Stupeň 2 Detekovatelný zápach, avšak ne nepříjemný
Stupeň 3 Zřetelně detekovatelný zápach, avšak stále ne nepříjemný
Stupeň 4 Nepříjemný zápach

Stupeň 5 Velmi nepříjemný zápach

Stupeň 6 Nesnesitelný zápach

Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 2, ve které jsou rovněž shrnuty výsledky provedených mechanických testů.

Tabulka 1

Surovina (hmotnostní procento)	Srovnávací příklad	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3
PBT	46,62	46,62	46,62	46,62
Skleněná vlákna	20	20	20	20
PET	9	9	9	
P1	12	3	3	
P2		2	2	12
PSAN 1		17		
PSAN 2			16	10
PSAN 3	10			
Loxiol	0,58	0,58	0,58	0,58
Saze	1,8	1,8	1,8	1,8

Tabulka 2

	Srovnávací příklad	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3
Tekutost měřená při MVR 250/10 (cm^3/10 minut)	18	16	58	25
Hustota (gram/cm^3)	1,391	1,388	1,367	1,372
Rázová houževnatost podle ISO 179/1eU	49	48	52	53
Vrubová rázová houževnatost podle ISO 179/1eA (kilojoule/m^2)	6,7	7,0	7,2	7,6
Modul pružnosti podle DIN 53457 (megapascal)	6850	7600	7600	6800
Napětí na mezi pevnosti podle DIN 53457 (megapascal)	103	118	120	103
Tažnost při přetržení podle DIN 53457 (procento)	2,4	2,3	2,5	2,4
Penetrační energie podle ISO 6603/2 (Newton.metr)	2,5	2	3	3

Tabulka 2 - dokončení

	Srovnávací příklad	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3
HDT podle ISO 75 B (°C)	208	207	205	203
Pachová zkouška podle PV 3900 C3 (stupeň)	4	3,5	3	3,5
Emise uhlíku podle PV 3341 (mikrogram C/gram)	70	38	28	38

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Termoplastická tvarovací směs zpevněná skleněnými vlákny, **vyznačující se tím, že** zahrnuje, vztaženo na celkové množství složek A až D a, v případě potřeby, složek E a F, které dohromady tvoří 100 hmotnostních procent,

a) od 10 hmotnostních procent do 97 hmotnostních procent složky A, kterou tvoří alespoň jeden aromatický polyester,

b) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky B, kterou tvoří alespoň jeden částečkovitý roubovaný kopolymer, jehož měkká fáze má teplotu skelného přechodu menší než 0 °C a jehož střední velikost částic je od 50 nanometrů do 1000 nanometrů,

c) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky C, kterou tvoří alespoň jeden kopolymer vyrobený z následujících monomerů

c1) od 50 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent složky C1, kterou tvoří alespoň jeden vinylaromatický monomer, a

c2) od 10 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent složky C2, kterou tvoří akrylonitril a/nebo methakrylonitril,

d) od 1 hmotnostního procenta do 50 hmotnostních procent složky D, kterou tvoří skleněná vlákna,

e) od 0 hmotnostních procent do 25 hmotnostních procent složky E, kterou tvoří ostatní slučitelné polymery, které jsou homogenně mísitelné se složkami A a/nebo C nebo které jsou v těchto složkách dispergovatelné, a

f) od 0 hmotnostních procent do 10 hmotnostních procent složky F, kterou tvoří běžně používané přísady, jako jsou činidla chránící proti účinkům ultrafialového záření, retardanty oxidace, lubrikační činidla a činidla pro snadné vyjímání z formy.

2. Tvarovací směs podle nároku **1**, **vyznačující se tím, že** složka A je složená z

a1) 60 hmotnostních procent až 99 hmotnostních procent polybutylentereftalátu, a

a2) 1 hmotnostního procenta až 40 hmotnostních procent polyethylentereftalátu.

3. Tvarovací směs podle nároku **1** nebo **2**, **vyznačující se tím, že** složka B je složená z

b1) 50 hmotnostních procent až 90 hmotnostních procent částečkovitého roubovacího základu B1, který je vyrobený z následujících monomerů:

b1.1) složky B11, kterou tvoří 75 hmotnostních procent až 99,9 hmotnostního procenta alkylakrylátu obsahujícího v alkylovém řetězci od 1 do 10 atomů uhlíku,

b1.2) složky B12, kterou tvoří od 0,1 hmotnostního procenta do 10 hmotnostních procent alespoň jednoho polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě nekonjugované olefinické dvojné vazby, a

b1.3) složky B13, kterou tvoří od 0 hmotnostních procent do 24,9 hmotnostního procenta jednoho nebo více dalších kopolymerovatelných monomerů,

a

b2) 10 hmotnostních procent až 50 hmotnostních procent roubu B2 vyrobeného z následujících monomerů:

b2.1) složky B21, kterou tvoří od 50 hmotnostních procent do 90 hmotnostních procent vinylaromatického monomeru, a

b2.2) složky B22, kterou tvoří od 10 hmotnostních procent do 50 hmotnostních procent akrylonitrilu a/nebo methakrylonitrilu.

4. Tvarovací směs podle kteréhokoli z nároků **1** až **3**, **vyznačující se tím, že** složkou B21 a/nebo C1 je nesubstituovaný styren.

5. Tvarovací směs podle kteréhokoli z nároků **1** až **4**, **vyznačující se tím, že** složka B1 se skládá ze složky B11 a složky B12.

6. Tvarovací směs podle kteréhokoli z nároků **1** až **5**, **vyznačující se tím, že** složka B se skládá z 10 hmotnostních procent až 90 hmotnostních procent jemnozrnného roubovaného kopolymeru, jehož střední velikost částic je od 50 nanometrů do 200 nanometrů, a z 10 hmotnostních procent až 90 hmotnostních procent hrubozrnného roubovaného kopolymeru, jehož střední velikost částic je od 250 nanometrů do 1000 nanometrů.

7. Tvarovaný výrobek, **vyznačující se tím, že** je vyrobený z tvarovací směsi podle kteréhokoli z nároků **1** až **6**.

8. Tvarovaný výrobek podle nároku **7**, **vyznačující se tím, že** má jednu nebo více z těchto vlastností:

- jeho emise uhlíku stanovené podle standardu PV 3341 jsou menší než 40 mikrogramů uhlíku/gram;

- jeho hodnocení podle výsledku pachové zkoušky provedené podle standardu DIN 50 011/PV 3900 je lepší než stupeň 4;

- jeho teplota měknutí Vicat B je větší než 145 °C;

- jeho rázová houževnatost stanovená podle standardu ISO 179/1eU po 1000 hodinách nepřetržitého tepelného

stárnutí při teplotě 130 °C je větší než 30 kilojoulů/m^2;

- jeho tažnost při přetržení stanovená podle standardu DIN 53457 po 1000 hodinách nepřetržitého tepelného stárnutí při teplotě 130 °C je větší než 2 procenta.

9. Tvarovaný výrobek podle nároku **8** pro interiéry motorových vozidel.

10. Použití tvarovacích směsí podle kteréhokoli z nároků **1** až **6** pro výrobu tvarovaných výrobků pro interiéry motorových vozidel.

11. Použití tvarovacích směsí podle kteréhokoli z nároků **1** až **6** pro výrobu tvarovaných výrobků pro interiéry motorových vozidel, zahrnující stupeň tepelného tvarování, extrudování, vstřikovacího tvarování, kalandrování, vyfukování, tlakového tvarování, tlakového spékání, nebo spékání těchto tvarovacích směsí.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka