

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.07.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.08.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10137930**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č. 5/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/008317**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/014212**

(21) Číslo dokumentu:

2004-127

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C 08 K 5/00

C 08 L 67/02

(C 08 K 5/00, C 08 K 5:5313)

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Engelmann Jochen, Neustadt, DE
Wartig Detlev, Schwetzingen, DE

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Termoplastické výchozí materiály pro výrobu
plastů, způsob jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:
Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastu obsahují
A) 20 až 97 % hmotn. termoplastického polyesteru, B) 1 až 40
% hmotn. soli kyseliny fosfinové a/nebo soli kyseliny
difosfinové a/nebo jejich polymerů, přičemž složka B) má
střední velikost částic (d_{50}) menší než 10 μm , C) 1 až 30 %
hmotn. dusík obsahujícího protipožárního prostředku, D) 0 až
5 % hmotn. alespoň jednoho esteru nebo amidu nasycených
nebo nenasyčených alifatických karboxylových kyselin s 10 až
40 atomy uhlíku a alifatickými nasycenými alkoholy nebo
aminy s 2 až 40 atomy uhlíku, E) 0 až 60 % hmotn. dalších
přísad, přičemž součet hmotnostních procent složek A) až E)
činí 100 %.

CZ 2004 - 127 A3

Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká termoplastických výchozích materiálů pro výrobu plastů.

Dále se vynález týká výroby a použití výchozích materiálů pro výrobu plastů podle vynálezu k výrobě vláken, folií a tvarových těles všech typů.

Dosavadní stav techniky

Polyesterové výchozí materiály, které jsou protipožární s fosfor obsahujícím protipožárním prostředkem v kombinaci s melaminovým derivátem, jsou známe.

Z EP-A 932 643 je například známá kombinace vápenatých fosfinátů s melaminovým kyanurátem jako protipožárním prostředkem pro polyester.

Mnoho fosfinátů je dobře rozpustných ve vodě, takže se při skladování polyesterových výchozích materiálů pro plasty ve vlhkém prostředí vytváří na výchozím materiálu bělavý povlak, případně se při kontaktech s kovy (Cu, mosaz, Zn) objevují zřetelné korozní stopy.

Podstata vynálezu

Předložený vynález proto spočívá v úkolu vytvořit bezhalogenové protipožární výchozí materiály pro výrobu plastu, který za nejruznějších podmínek skladování (skladování v teple, skladování ve vlhku a podobně) granulátu, případně výchozích materiálů pro výrobu plastu, nevykazuje zabarvení, případně žádnou, nebo jen mimořádně malou migraci aditiv.

Dále musí být minimalizována koroze na kovových površích, které za nejruznějších klimatických podmínek vstupují do přímého kontaktu s matricí polymeru.

Kromě toho je snaha vyrovnat profil vlastností z hlediska požární ochrany (UL 94 V0 až 1,6 mm), mechanických, tepelných a elektrických vlastností, jakož i z hlediska zpracovatelnosti.

Proto byly vyvinuty výchozí materiály pro výrobu plastů, obsahující

- A) 20 až 97 hmotn. % termoplastického polyesteru,
- B) 1 až 40 hmotn. % soli kyseliny fosfinové a/nebo soli kyseliny difosfinové a/nebo jejich polymerů, přičemž složka B) má střední velikost částic (d_{50}) menší než 10 μm ,
- C) 1 až 30 hmotn. % dusík obsahujícího protipožárního prostředku,
- D) 0 až 5 hmotn. % alespoň jednoho esteru nebo amidu nasycených nebo nenasycených alifatických karboxylových kyselin s 10 až 40 atomy uhlíku s alifatickými nasycenými alkoholy nebo aminy s 2 až 40 atomy uhlíku,
- E) 0 až 60 hmotn. % dalších přísad,

přičemž součet hmotnostních procent složek A) až E) činí 100. Přednostní provedení jsou uvedena v závislých nárocích.

Běžný komerční fosfinát se vyrábí podle výrobních podmínek ve velikostech částic d_{50} 25 až 150 μm . K řešení shora uvedeného úkolu se fosfinát jemně rozemele (d_{50} 2 až 10 μm). Překvapivě se zjistilo, že při použití jemného fosfinátu je pozorováno zřetelné snížení migrace a kontaktní koroze na kovech. Běžné materiálové vlastnosti se přitom zčásti mírně zlepší (mechanické), ale v žádném případě nejsou ovlivněny nevýhodně.

Jemný fosfinát však má při zpracování nevýhodu, že má sklony k hrudkování a připékání na stěny nádoby. To přináší značné vícenáklady při manipulaci s tímto práškem, například při dávkování prášku do roztaveného polymeru.

Předložený vynález proto dále spočívá v úkolu navrhnout zlepšený způsob výroby materiálů pro výrobu plastu, který mimo jiné umožňuje jednodušší zpracování jednotlivých složek, zejména soli kyseliny fosfinové.

Proto byl nalezen způsob výroby výchozích materiálů pro výrobu plastů, který se vyznačuje tím, že se nejprve smíchá rozemletá složka B) se složkou C), nebo se nejprve smíchá složka B) se složkou C), načež se společně rozemelou, a následně se smíchají s zbývajících složkami A), jakož i případně složkami D) a/nebo E), homogenizují se v tavenině, vzniklý materiál se vyveze, ochladí se a granuluje se.

Překvapivě se docílí zřetelně zlepšená sypkost směsi (žádné hrudky). Přitom je přednostní oba protipožární prostředky, které oba mají být v materiálu se stejnou velikostí částic, smíchat před mletím. Kromě toho jsou obě složky k dispozici v homogenní směsi, což vede k velmi stejnoměrnému rozložení aditiv v materiálu a tím ke zlepšení vlastností.

Jako složku A) obsahují výchozí látky pro výrobu plastu 20 až 98, přednostně 30 až 97 a zejména 30 až 89 hmotn. % termoplastického polyesteru.

Obecně se používá polyester na bázi aromatických dikarboxylových kyselin a alifatické nebo aromatické dihydroxysloučeniny.

První skupinou přednostních polyesterů jsou polyalkylentereftaláty, zejména se 2 až 10 atomy uhlíku v alkoholové části.

Takovéto polyalkylentereftaláty jsou známy a jsou popsány v literatuře. Obsahují aromatický kruh v hlavním řetězci, který pochází z aromatických dikarboxylových kyselin. Aromatický kruh může být substituován, například halogenem jako chlor a brom, nebo C₁-C₄-alkylovými skupinami, jako methylovými, ethylovými, i-, případně n-propylovými a n-, i- případně t-butylovými skupinami.

Tyto polyalkylentereftaláty se mohou známým způsobem vyrobit reakcí aromatických dikarboxylových kyselin, jejich esterů, nebo jiných ester tvořících derivátů s dihydroxysloučeninami.

Jako přednostní dikarboxylové kyseliny se uvádí 2,6-naftalendikarboxylová kyselina, kyselina tereftalová, kyselina isoftalová, nebo jejich směsi. Až 30 mol. %, přednostně ne více

než 10 mol. % aromatických dikarboxylových kyselin se může nahradit alifatickými nebo cykloalifatickými dikarboxylovými kyselinami jako kyselina adipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, dvojkyseliny dodekanové a cyklohexandikarboxylové kyseliny.

Z alifatických dihydroxysloučenin jsou přednostní dioly se 2 až 6 atomy uhlíku, zejména 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,4-cyklohexandimethanol a neopentylglykol nebo jejich směsi.

Jako zvláště přednostní polyester (A) se uvádí polyalkyltereftaláty, které jsou odvozeny od alkandiolů se 2 až 6 atomy uhlíku. Z nich jsou přednostní zejména polyethyltereftalat, polypropyltereftalat a polybutyltereftalat, nebo jejich směsi. Dále jsou přednostní PET a/nebo PBT, které obsahují až 1 hmotn. %, přednostně až 0,75 hmotn. % 1,6-hexandiolu a/nebo 2-methyl-1,5-pentandiolu jako dalších monomerových jednotek.

Viskozitní číslo polyesteru (A) leží zpravidla v rozmezí 50 až 220, přednostně 80 až 160 (měřeno v 0,5 hmotn. %ním roztoku ve směsi fenolu a o-dichlorbenzolu (hmotnostní poměr 1:1 při teplotě 25 °C) podle ISO 1628).

Zvláště přednostní jsou polyestery, jejichž obsah karboxylových koncových skupin činí až 100 mval/kg, přednostně 50 mval/kg a zejména až 40 mval/kg polyesteru. Takovéto polyestery se mohou vyrobit například podle způsobu podle DE-A 44 01 055. Obsah karboxylových koncových skupin se obvykle stanoví titračními postupy (například potenciometricky).

Zvláště přednostní výchozí materiály pro výrobu plastů obsahují jako složku A) směs z polystyrenů, které jsou odlišné od PBT, jako například polyethyltereftalat (PET). Podíl, například polyethyltereftalatu, činí přednostně ve směsi až 50 hmotn. %, zejména 10 až 35 hmotn. %, vztaženo na 100 hmotn. % složky A).

Dále je výhodné případně použít ve směsi s polyalkyltereftalaty jako PBT PET recyklát (také nazývaný scrap-PET).

Pod recykláty se obecně rozumí:

- 1) recyklát po průmyslové výrobě, kdy se jedná o průmyslové odpady při polykondenzaci nebo při zpracování například vtoků u vstřikovacího lití, počátečních materiálů pro vstřikovací lití nebo extruzi, nebo okrajové části extrudovaných desek nebo fólií.
- 2) recyklát po užití, kdy se jedná o plastickou hmotu, která se sbírá po použití koncovým uživatelem a zpracovává se. Množstevně jsou široce dominujícím typem PET láhve pro minerální vodu, nealkoholické nápoje a šťávy.

Oba druhy recyklátů se mohou používat buď rozemleté, nebo ve formě granulátů. V posledním případě se surové recykláty po rozřezání a čištění roztaví a granulují v extruderu. Tím se zpravidla ulehčuje manipulace, sypkost a dávkování při dalších zpracovatelských krocích.

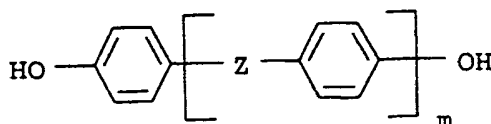
Mohou se používat recykláty jak ve formě granulátů, tak i rozemletého materiálu, přičemž délka hrany má činit maximálně 6 mm, přednostně méně než 5 mm.

S ohledem na hydrolytické štěpení polyesterů při zpracování (pomocí stopové vlhkosti) se doporučuje recyklát předsušit. Obsah zbytkové vlhkosti po sušení činí přednostně < 0,2 %, zejména < 0,05 %.

Jako další skupina se uvádí zcela aromatické polyestery, které jsou odvozeny od aromatických dikarboxylových kyselin a aromatických dihydroxysloučenin.

Jako aromatické dikarboxylové kyseliny jsou vhodné sloučeniny již popsané u polyalkylentereftalátů. Přednostně se používají směsi z 5 až 100 mol. % kyseliny isoftalové a 0 až 95 mol. % kyseliny tereftalové, zejména směsi z 80 % kyseliny tereftalové s 20 % kyseliny isoftalové, až ekvivalentní směsi těchto obou kyselin.

Aromatické dihydroxysloučeniny mají přednostně obecný vzorec



kde Z představuje alkylovou nebo cykloalkylovou skupinu s až 8 atomy uhlíku, arylovou skupinu s až 12 atomy uhlíku, karbonylovou skupinu, sulfonylovou skupinu, atom kyslíku nebo síry, nebo chemickou vazbu a m má hodnotu 0 až 2. Sloučeniny mohou na fenylových skupinách jako substituenty nést také C₁-C₆-alkylové skupiny, nebo alkoxy skupiny a fluor, chlor nebo brom.

Jako materské těleso těchto sloučenin se uvádí například

dihydroxydifenyl,

di-(hydroxyfenyl)alkan,

di-(hydroxyfenyl)cykloalkan,

di-(hydroxyfenyl)sulfid,

di-(hydroxyfenyl)ether,

di-(hydroxyfenyl)keton,

di-(hydroxyfenyl)sulfoxid,

α,α' -di-(hydroxyfenyl)-dialkylbenzol,

di-(hydroxyfenyl)sulfon, di-(hydroxybenzoyl)benzol,

resorcin a

hydrochinon, jakož i jejich deriváty s alkylovaným jádrem nebo halogenizovaným jádrem.

Z nich jsou přednostní

4,4'-dihydroxydifenyl,

2,4-di-(4'-hydroxyfenyl)-2-methylbutan,

α,α' -di-(4-hydroxyfenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-di-(3'-methyl-4'-hydroxyfenyl)propan a

2,2-di-(3'-chlor-4'-hydroxyfenyl)propan,

jakož i zejména

2,2-di-(4'-hydroxyfenyl)propan,

2,2-di-(3',5-dichlordihydroxyfenyl)propan,

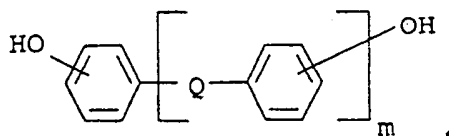
1,1-di-(4'-hydroxyfenyl)cyklohexan,

3,4'-dihydroxybenzofenon,
 4,4'-dihydroxydifenylsulfon a
 2,2-di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyfenyl)propan,
 nebo jejich směsi.

Samozřejmě se mohou používat také směsi polyalkylentereftalátů a zcela aromatických polyesterů. Ty obsahují zpravidla 20 až 98 hmotn. % polyalkylentereftalatu a 2 až 80 hmotn. % zcela aromatického polyesteru.

Samozřejmě se mohou také používat blokové kopolymery polyesteru jako kopolyetherester. Takovéto produkty jsou známy a jsou popsány v literatuře, například v US-A 3 651 04. Příslušné produkty lze také obdržet komerčně, například se jedná o Hytrel® (DuPont).

Polymery se podle vynálezu také rozumí bezhalogenové polykarbonáty. Vhodnými bezhalogenovými polykarbonáty jsou například takové, které jsou na bázi difenolenu obecného vzorce



kde značí Q jednoduchou vazbu, C₁- až C₈-alkylenovou, C₂- až C₃-alkylidenovou, C₃- až C₆-cykloalkylidenovou a C₆- až C₁₂-arylenovou skupinu, jakož i -O-, -S-, nebo -SO₂- a m je celé číslo 0 až 2.

Difenoly mohou mít na fenolových skupinách také substituenty, jako C₁- až C₆-alkyl, nebo C₁- až C₆-alkyl nebo C₁- až C₆-alkoxy.

Přednostní difenoly uvedeného vzorce jsou například hydrochinon, resorcin, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan, 2,4-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan, 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan, 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-cyklohexan. Zvláště

přednostní jsou 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan a 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-cyklohexan, jakož i 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyklohexan.

Jak homopolykarbonáty, tak také kopolykarbonáty jsou vhodné jako složka A), vedle homopolymeru bisfenolu A jsou přednostní kopolykarbonáty bisfenolu A.

Vhodné polykarbonáty mohou být známým způsobem rozvětvené, a to přednostně vazbou 0,05 až 2,0 mol %, vztaženo na součet použitých difenolů, na alespoň trifunkční sloučeniny, například se třemi nebo více než třemi fenolickými OH skupinami.

Jako zvláště vhodné se jeví polykarbonáty, které mají relativní viskozitu η_{rel} 1,10 až 1,50, zejména 1,25 až 1,40. To odpovídá středním molekulovým hmotnostem M_w 10 000 až 200 000, přednostně 20 000 až 80 000 g/mol.

Difenoly obecného vzorce jsou známe, nebo jsou vyrobitelné známým postupem.

Výroba polykarbonátů se může provádět například reakcí difenolů s fosgenem postupem s použitím fázového rozhraní, nebo s fosgenem postupem s použitím homogenní fáze (tak zvané pyridinové postupy), přičemž nastavená molekulová hmotnost se docílí známým způsobem příslušným množstvím známých přerušovačů řetězce. (Ve vztahu na polykarbonáty obsahující polydiorganosiloxan viz například DE-OS 33 34 782).

Vhodnými přerušovači řetězce jsou například fenol, p-t-butylfenol, ale také alkylfenoly s dlouhým řetězcem jako 4-(1,3-tetramethylbutyl-fenol) podle DE-OS 28 42 005 nebo monoalkylfenoly nebo dialkylfenoly s celkem 8 až 20 atomy uhlíku v alkylových substituentech podle DE-A 35 06 472, jako p-nonylfenyl, 3,5-di-t-butylfenol, p-t-oktylfenol, p-dodekylfenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-fenol a 4-(3,5-dimethylheptyl)-fenol.

Pojem bezhalogenové polykarbonáty ve smyslu předloženého vynálezu značí, že polykarbonáty sestávají z bezhalogenových difenolů, bezhalogenových přerušovačů a případně bezhalogenového rozvětvení, přičemž miliontinový obsah zmýdelnitelného chloru, který je důsledkem například výroby polykarbonátů z fosgenu postupem za pomoci fázového

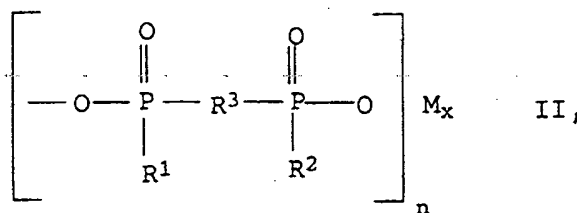
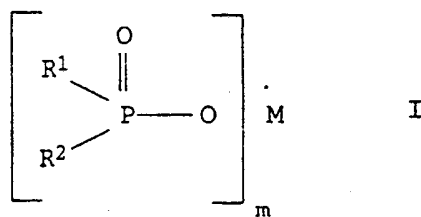
rozhraní, není považován za halogen ve smyslu vynálezu. Takovéto polykarbonáty s miliontinovými obsahy zmýdelnitelného chloru jsou ve smyslu předloženého vynálezu bezhalogenové polykarbonáty.

Jako další vhodné složky A) jsou uváděny amorfni polyesterkarbonáty, přičemž fosgen je při výrobě nahrazen jednotkami aromatické kyseliny dikarboxylové jako jednotkami kyseliny isoftalové a/nebo kyseliny tereftalové. Z hlediska bližších podrobností se odkazuje na EP-A 711 810.

Další vhodné kopolykarbonáty s cykloalkylovými skupinami jako monomerními jednotkami jsou popsány v EP-A 365 916.

Dále se může bisfenol A nahradit bisfenolem TMC. Takovéto polykarbonáty lze získat pod označením APEC HT® od firmy Bayer.

Jako složky C) obsahují výchozí materiály pro výrobu plastu 1 až 40 hmotn. %, přednostně 1 až 30 hmotn. %, zejména 5 až 20 hmotn. % soli kyseliny fosfinové a/nebo soli kyseliny difosfinové a/nebo jejich polymerů, přičemž složka B) má střední velikost částic (d_{50}) menší než 10 μm , přednostně menší než 7 μm . Přednostními složkami B) jsou soli kyseliny fosfinové obecného vzorce I a/nebo soli kyseliny difosfinové obecného vzorce II a/nebo jejich polymery.



přičemž substituenty mají následující význam:

R^1, R^2 vodík, C_1 - až C_6 -alkyl, který případně obsahuje hydroxylovou skupinu, přednostně C_1 - až C_4 -alkyl, lineární nebo rozvětvený, například methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, tert.-butyl, n-pentyl, fenyl, přičemž přednostně alespoň jeden substituent R^1 nebo R^2 , zejména R^1 a R^2 , je vodík,

R^3 C_1 - až C_{10} -alkyleny, lineární nebo rozvětvené, například methylen, ethylen, n-propylen, iso-propylen, n-butylen, tert.-butylen, n-pentylen, n-oktylen, n-dodekylen, arylen, například fenylen, naftalen, alkylarylen, například methyl-fenylen, ethyl-fenylen, tert.-butyl-fenylen, methyl-naftylen, ethyl-naftylen, tert.-butyl-naftylen, arylalkylen, například fenyl-methylen, fenyl-ethylen, fenyl-propylen, fenyl-butylen,

M kov alkalických zemin, alkalický kov, Al, Zn, Fe, bor,

m celé číslo 1 až 3,

n celé číslo 1 a 3 a

x 1 nebo 2.

Zvláště přednostní jsou sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 je vodík, přičemž M je přednostně Ca, Zn, nebo Al a jako sloučenina je zvláště přednostní fosfinát vápenatý.

Tyto produkty lze obchodně obdržet například jako fosfinát vápenatý.

Vhodné soli vzorce I nebo II, kde jen jeden radikál R^1 nebo R^2 značí vodík, jsou například soli kyseliny fenylfosfinové, přičemž jsou přednostní Na- a/nebo Ca- soli.

Dále mají přednostní soli alkylové substituenty R^1 nebo R^2 , obsahující hydroxylové skupiny. Tyto lze například obdržet hydroxymethalizací. Přednostní sloučeniny jsou Ca, Zn a Al soli.

Střední velikost částic (d_{50}) složky B) je menší než 10 μm , přednostně menší než 7 μm , zejména je menší než 5 μm .

Pod pojmem d_{50} rozumí odborník hodnotu velikosti částic, při které má 50 % částic menší velikost a 50 % částic má větší velikost.

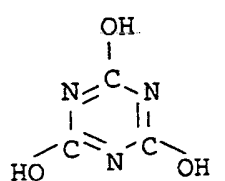
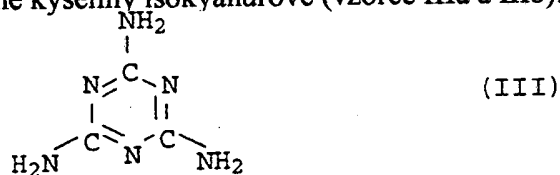
Hodnota d_{10} je přednostně menší než 4 μm , zejména je menší než 3 μm a zvláště přednostně menší než 2 μm .

Přednostní hodnoty d_{90} jsou menší než 40 μm , zejména jsou menší než 30 μm a zvláště přednostně jsou menší než 20 μm .

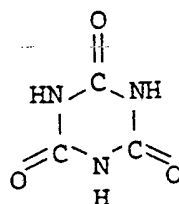
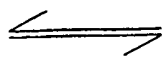
Velikost částic se obecně stanoví pomocí difrakce laserového záření, při tlacích injektoru větším než 2 bary, přednostně větším než 2,5 barů a rychlosti plynu větší než 100 m/s, přednostně větší než 140 m/s.

Jako složku C) obsahují termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastu podle vynálezu 1 až 30 hmotn. %, přednostně 1 až 20 hmotn. % a zejména 5 až 15 hmotn. % protipožárního prostředku obsahujícího dusík.

Podle vynálezu zvláště přednostně vhodný melaminkyanurat (složka C) je reakčním produktem z přednostně ekvimolárního množství melaminu (vzorec III) a kyseliny kyanurové, případně kyseliny isokyanurové (vzorce IIIa a IIIb).



(IIIa)
enolová forma



(IIIb)
ketoforma

Obdrží se například reakcí vodných roztoků z výchozích sloučenin při teplotě 90 až 100 °C. Obchodně získaný produkt je bílý prášek se střední velikostí částic d_{50} 1,5 až 7 μm .

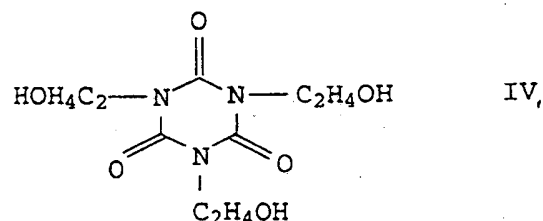
Zvláště přednostní jsou melaminové sloučeniny každého typu. Vhodné sloučeniny (často také označované jako soli nebo adukty) jsou melaminborát, melaminoxalát, prim. melaminfosforečnan, sec. melaminfosforečnan, a sec. melaminpyrofosforečnan, melamin kyseliny neopentylglykolborové, jakož i polymerní melaminfosfát (CAS-Nr. 56386-64-2).

Vhodné guanidinové soli jsou

	CAS-Nr.
G-karbonát	593-85-1
prim. G-kyanurát	70285-19-7
prim. G-fosforečnan	5423-22-3
sec. G-fosforečnan	5423-23-4
prim. G-sulfát	646-34-4
sec. G-sulfát	594-14-9
guanidin kyseliny pentaerythritborové	N.A.
guanidin kyseliny neopentylglykolborové	N.A.
močovinový fosforečnan zelený	4861-19-2
močovinový kyanurát	57517-11-0
ammelin	645-92-1
ammelid	645-93-2
melam	3576-88-3
melem	1502-47-2
melon	32518-77-7

Pod sloučeninami ve smyslu předloženého vynálezu se rozumí jak například samotný benzoguanamin a jeho adukty a případně soli, tak také deriváty substituované na dusíku a jejich adukty a případně soli.

Dále jsou vhodné polyfosforečnan amonný $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, kde n značí cca 200 až 1000, přednostně 600 až 800, a tris(hydroxyethyl)isokyanurát (THEIC) obecného vzorce IV



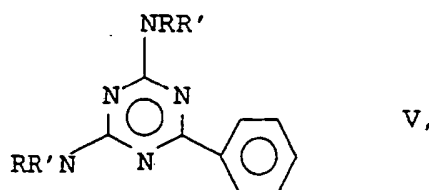
nebo jejich reakční produkty s aromatickými karboxylovými kyselinami $\text{Ar}(\text{COOH})_m$, které se případně mohou použít ve vzájemné směsi, přičemž Ar značí jednojádrový, dvoujádrový, nebo tříjádrový aromatický šestikruhový systém a m je 2, 3, nebo 4.

Vhodné karboxylové kyseliny jsou například kyselina ftalová, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina 1,3,5-benzoltrikarbonová, kyselina 1,2,4-benzoltrikarbonová, kyselina melofanová, kyselina prehnitová, kyselina 1-naftoová, kyselina 2-naftoová, kyseliny naftalindikarboxylové a kyseliny antracenkarboxylové.

Výroba nastává reakcí tris(hydroxyethyl)isocyanuratu s kyselinami, jejich alkylestery nebo jejich halogenidy podle způsobu podle EP-A 584 567.

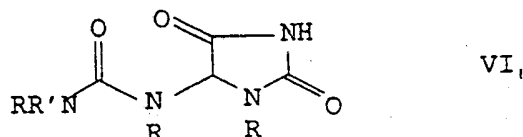
Takovéto reakční produkty představují směs monomerních a oligomerních esterů, které se mohou také zesítovat. Stupeň oligomerace činí obvykle 2 až 100, přednostně 2 až 20. Přednostně se používají směsi THEIC a/nebo jejich reakčních produktů se sloučeninami dusíku, obsahujícími fosfor, zejména $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, nebo melaminpyrofosforečnan, nebo polymerní melaminfosforečnan. Směsný poměr například $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ k THEIC činí přednostně 90 až 50 ku 10 až 50, zejména 80 až 50 ku 50 až 20 hmotn. %, vztaženo na směs těchto složek B).

Dále jsou vhodné sloučeniny benzoguanaminu obecného vzorce V

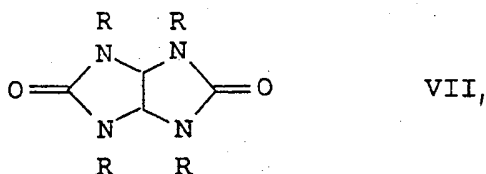


kde značí R, R' přímé nebo rozvětvené alkylové radikály s 1 až 10 atomy uhlíku, přednostně vodík a zejména jejich adukty s kyselinou fosforečnou, kyselinou boritou a/nebo kyselinou pyrofosforečnou.

Přednostní jsou rovněž sloučeniny alantoinu obecného vzorce VI



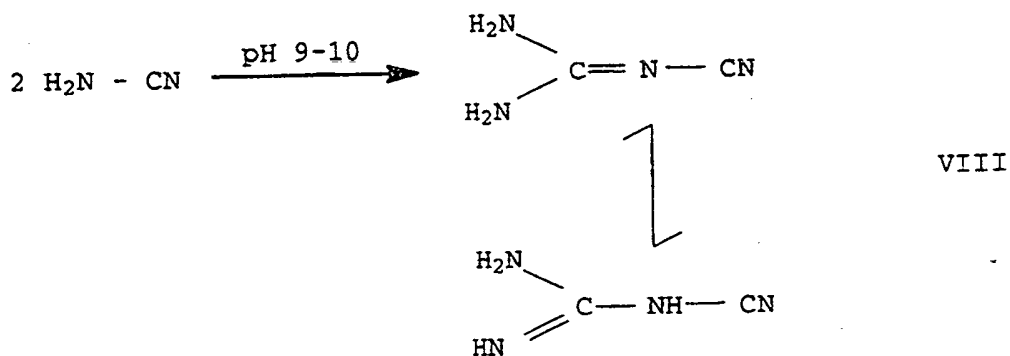
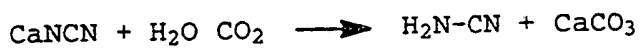
přičemž R, R' mají význam uvedený v obecném vzorci V, jejich soli s kyselinou fosforečnou, kyselinou boritou a/nebo kyselinou pyrofosforečnou, jakož i glykolurily obecného vzorce VII, nebo jejich soli se shora uvedenými kyselinami



kde R má význam uvedený v obecném vzorci V.

Vhodné produkty lze získat komerčně nebo podle DE-A 196 14 424.

Podle vynálezu používaný kyanguanidin (obecný vzorec VIII) se obdrží například reakcí dusíkatého vápna (kyanamid vápenatý) s kyselinou uhličitou, přičemž vznikající kyanamid při pH 9 až 10 dimeruje na kyanguanidin.



Komerčně získaný produkt je bílý prášek s teplotou tavení 209 °C až 211 °C.

Jako složku D) mohou výchozí materiály pro výrobu plastů podle vynálezu obsahovat 0 až 5, přednostně 0,05 až 3, a zejména 0,1 až 2 hmotn. % alespoň jednoho esteru nebo amidu nasycených nebo nenasycených alifatických kyselin s 10 až 40, přednostně 16 až 22 atomy uhlíku, s alifaticky nasycenými alkoholy nebo aminy se 2 až 40, přednostně 2 až 6 atomy uhlíku.

Karboxylové kyseliny mohou být jednomocné nebo dvoumocné. Jako příklady se uvádí kyselina pelargonová, kyselina palmitinová, kyselina laurinová, kyselina margarínová, dvojkyselina dodekanová, kyselina behenová a zvláště přednostně kyselina stearinová, kyselina kaprinová, jakož i kyselina montánní (směs mastných kyselin se 30 až 40 atomy uhlíku).

Alifatické alkoholy mohou být jednomocné až čtyřmocné. Příklady alkoholů jsou n-butanol, n-oktanol, stearylalkohol, ethylenglykol, propylenglykol, neopentylglykol, pentaerythrit, přičemž jsou přednostní glycerin a pentaerythrit.

Alifatické aminy mohou být jednomocné až trojmocné. Jejich příklady jsou stearylamin, ethylendiamin, propylendiamin, hexamethylendiamin, di(6-aminohexyl)amin, přičemž zvláště přednostní jsou ethylendiamin a hexamethylendiamin. Přednostní estery nebo amidy jsou příslušný glycerindistearat, glycerintristearat, ethylendiamindistearat, glycerinmonopalmirat, glycerintrilaurat, glycerinmonobehenat a pentaerythrittristearat.

Mohou se použít také směsi různých esterů nebo amidů nebo estery s amidy v kombinaci, přičemž směsný poměr je libovolný.

Jako složku E) mohou výchozí materiály pro výrobu plastu obsahovat 0 až 60, zejména až 50 hmotn. % dalších přísad a pomocných prostředků, které jsou různé od složek B), C) a D).

Obvyklými přísadami E) jsou například v množstvích až 40 hmotn. %, přednostně až 30 hmotn. % elastické kaučukové polymery (často také označované jako rázové modifikátory, eleastomery nebo kaučuky).

Obecně se přitom jedná o kopolymery, které sestávají z alespoň dvou následujících monomerů: ethylen, propylen, butadien, isobutan, isopren, chloropren, vinylacetát, styren, akrylnitril a ester kyseliny akrylové, případně methakrylové s 1 až 18 atomy uhlíku v alkoholových složkách.

Takovéto polymery jsou popsány například v publikaci Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vydání 14/1 (Georg.-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), str. 392 až 406 a v monografii od C. B. Bucknalla „Toughened Plastics“ (Applied Science Publisher, London, 1977).

V následujícím jsou uvedeny jednotlivé přednostní typy takovýchto eleastomerů.

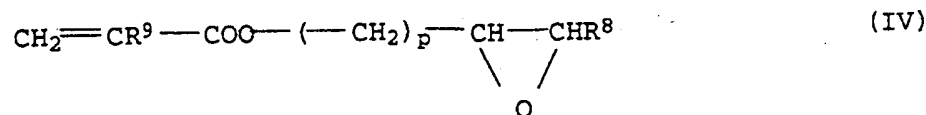
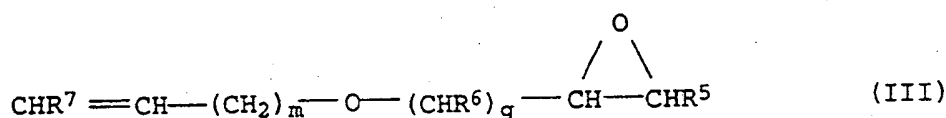
Přednostními typy takovýchto elastomerů jsou ethylenpropyleny (EPM), případně ethylen-propylen-dienové (EPDM) kaučuky.

EPM kaučuky nemají prakticky žádnou dvojnou vazbu, zatímco EPDM kaučuky mohou mít 1 až 20 dvojných vazeb/100 atomů uhlíku.

Jako dienové monomery se uvádí například konjugované dieny jako isopren a butadien, nekonjugované dieny s 5 až 25 atomy uhlíku jako penta-1,4-dien, hexa-1,4-dien, hexa-1,5-dien, 2,5-dimethylhexa-1,5-dien a okta-1,4-dien, cyklické dieny jako cyklopentadien, cyklohexadieny, cyklooktadieny a dicyklopentadien, jakož i alkenylnorborneny jako 5-ethyliden-2-norbornen, 5-butylden-2-norbornen, 2-methyl-5-norbornen, 2-iso-propenyl-5-norbornen a tricyklodieny jako 3-methyl-tricyklo(5.2.1.0.2.6)-3,8-dekadien nebo jejich směsi. Přednostní jsou hexa-1,5-dien, 5-ethylidennorbornen a dicyklopentadien. Obsah dienu v EPDM kaučucích činí přednostně 0,5 až 50, zejména 1 až 8 hmotn. %, vztaženo na celkovou hmotnost kaučuku.

EPM, případně EPDM kaučuky mohou být přednostně také roubovány reaktivními karboxylovými kyselinami nebo jejich deriváty. Zde se uvádí například kyselina akrylová, kyselina metakrylová a jejich deriváty, například glyceridyl(met)akrylát, jakož i anhydrit kyseliny maleinové.

Další skupinou přednostních kaučuků jsou kopolymery ethylenu s kyselinou akrylovou a/nebo kyselinou metakrylovou a/nebo estery těchto kyselin. Přidavně mohou kaučuky obsahovat ještě monomery obsahující dikarboxylové kyseliny jako kyselinu maleinovou a kyselinu fumarovou nebo deriváty těchto kyselin, například estery a anhydridy a/nebo epoxyskupiny. Tyto monomery obsahující deriváty dikarboxylových kyselin, případně epoxyskupiny se v kaučuku vytvoří přednostně přidavkem monomerů obecných vzorců I nebo II nebo III nebo IV, obsahujících skupiny kyseliny dikarboxylové, případně epoxyskupiny, k monomerové směsi



přičemž R^1 až R^9 značí vodík nebo alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku a m je celé číslo 0 až 20, g je celé číslo 0 až 10 a p je celé číslo 0 až 5.

Přednostně značí radikály R^1 až R^9 vodík, přičemž m činí 0 nebo 1 a g 1. Příslušnými sloučeninami jsou kyselina maleinová, kyselina fumarová, anhydrit kyseliny maleinové, allylglycidylether a vinylglycidylether.

Přednostními sloučeninami vzorců I, II a IV jsou kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové a epoxyskupiny obsahující ester kyseliny akrylové a/nebo kyseliny metakrylové, jako glycidylakrylát, glycidylmetakrylát a estery s terciálními alkoholy, jako t-butylakrylát. Posledně uváděné sice nemají žádné volné karboxylové skupiny, ale svým chováním jsou blízké volným kyselinám a jsou proto označovány jako monomery s latentními karboxylovými skupinami.

Výhodně sestávají kopolymery z monomerů obsahujících 50 až 98 hmotn. % ethylenů a 0,1 až 20 hmotn. % epoxyskupin a/nebo monomerů obsahujících kyselinu metakrylovou a/nebo skupiny anhydritů kyselin, jakož i zbytkového množství esterů kyseliny (met)akrylové.

Zvláště přednostně sestávají kopolymery z

50 až 98, zejména 55 až 95 hmotn. % ethylenů,

0,1 až 40, zejména 0,3 až 20 hmotn. % glycidylakrylátu a/nebo glycidylmethakrylátu, kyseliny (met)akrylové a/nebo anhydritu kyseliny maleinové a

1 až 45, zejména 10 až 40 hmotn. % n-butylakrylátu a/nebo 2-ethylhexylakrylátu.

Dalšími přednostními estery kyseliny akrylové a/nebo metakrylové jsou methyl-, ethyl-, propyl-, i-, případně t-butylester.

Vedle toho se mohou jako komonomery použít také vinylester a vinylether.

Vpředu popsané kopolymery ethyleny se mohou vyrobit známými způsoby, přednostně statistickou kopolymerizací za vysokého tlaku a zvýšené teploty. Příslušné postupy jsou obecně známy.

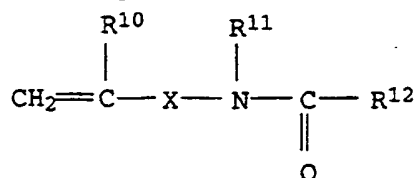
V zásadě se mohou použít homogenní eslatomery nebo také se skořepinovou stavbou. Takováto skořepinová stavba se vytvoří řadou přísad jednotlivých monomerů, těmito přísadami se ovlivní také morfologie polymerů.

Jen jako zástupci jsou zde jako monomery pro výrobu kaučukové části elastomerů uváděny akryláty jako například n-butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát, příslušné methylnakryláty, butadien a isopren, jakož i jejich směsi. Tyto monomery se mohou kopolymerizovat dalšími monomery, jako například styrenem, akrylnitrilem, vinylethery a dalšími akryláty nebo metakryláty jako methylnmetakrylátem, methylnakrylátem, ethylnakrylátem a propylnakrylátem.

Změkčující nebo kaučuková fáze (s teplotou přechodu k zesklnění pod 0 °C) elastomerů může tvořit jádro, vnější skořepinu nebo střední skořepinu (u elastomerů s více než dvoudílnou strukturou), u elastomerů s více skořepinami může z kaučukové fáze sestávat také více skořepin.

Jestliže jsou ve struktuře elastomerů vedle kaučukové fáze přítomny ještě jedna nebo více tvrdých složek (s teplotou přechodu k zesklnění více než 20 °C), pak se vyrobí zpravidla polymerizací styrenu, akrylnitrilu, metakrylnitrilu, α -methylnstyrenu, p-methylnstyrenu, esterů kyseliny akrylové, a esterů kyseliny metakrylové, jako methylnakrylátu, ethylnakrylátu a methylnmetakrylátu. Vedle toho se zde také mohou použít malé podíly dalších komonomerů.

V jednotlivých případech se jeví jako výhodné použít emulzní polymery, které mají na povrchu reakční skupiny. Takovýmito skupinami jsou například epoxyskupiny, karboxylové skupiny, latentní karboxylové skupiny, aminoskupiny nebo amidoskupiny, jakož i funkční skupiny, které se mohou zavést použitím monomerů obecného vzorce



příčemž substituenty mohou mít následující význam:

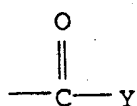
R^{10} vodík nebo C_1 - až C_4 -alkylová skupina,

R^{11} vodík, C_1 - až C_8 -alkylová skupina nebo arylová skupina, zejména fenyl,

R^{12} vodík, C_1 - až C_{10} -alkylová skupina, C_6 - až C_{12} -arylová skupina, nebo $-OR^{13}$,

R^{13} C_1 - až C_8 -alkylová skupina, nebo C_6 - až C_{12} -arylová skupina, které mohou případně být substituovány atom kyslíku nebo atom dusíku obsahujícími skupinami,

X chemická vazba, C_1 - až C_{10} -alkylenová skupina, nebo C_6 - až C_{12} -arylenová skupina, nebo



Y O-Z, nebo NH-Z a

Z C_1 - až C_{10} -alkylenová skupina, nebo C_6 - až C_{12} -arylenová skupina.

Také v EP-A 208 187 popsané roubované monomery jsou vhodné k zavedení reakčních skupin na povrch.

Jako další příklady se uvádí ještě akrylamid, metakrylamid a substituované estery kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové, jako (N-t-butylamino)-ethylmetakrylát, (N,N-dimethylamino)ethylakrylát, (N,N-dimethylamino)-methylakrylát a (N,N-diethylamino)ethylakrylát.

Dále mohou být částice kaučukové fáze také zesíťované. Jako zesíťovací prostředek působící monomery jsou například buta-1,3-dien, divinylbenzol, diallylftalát a dihydrodicyklopentadienylakrylát, jakož i v EP-A 50 265 popsané sloučeniny.

Rovněž se mohou také používat tak zvané roubované zesíťované monomery (graftlinking monomers), to znamená monomery se dvěma nebo více polymerizovatelnými dvojnými vazbami, které při polymerizaci reagují s rozdílnými rychlostmi. Přednostně se používají takové sloučeniny, v nichž se polymerizuje alespoň jedna reakční skupina se stejnou rychlostí jako zbývající monomery, zatímco zbývající reakční skupina (nebo reakční skupiny) se polymerizuje (polymerizují) například zřetelně pomaleji. Rozdílné rychlosti polymerizace s sebou přináší stanovený podíl nenasycených dvojných vazeb v kaučuku. Jestliže se následně na takový kaučuk naroubuje další fáze, tak reagují v kaučuku přítomné dvojné vazby alespoň částečně s roubovacími monomery za rozvoje chemických vazeb, to znamená naroubovaná fáze se alespoň částečně prostřednictvím chemických vazeb váže s roubovaným podkladem.

Příkladem takovýchto roubovaných zesíťovaných monomerů jsou allylové skupiny obsahující monomery, zejména allylestery ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin, jako allylakrylát, allylmetakrylát, diallylmaléát, diallylfumarát, diallylitakonát, nebo příslušné monoallylové sloučeniny těchto dikarboxylových kyselin. Vedle toho existuje množství dalších vhodných roubovaných zesíťovaných monomerů, pro bližší podrobnosti se zde odkazuje například na US-PS 4 148 846.

Obecně činí podíl těchto zesíťovaných monomerů v modifikovaném polymeru až 5 hmotn. %, přednostně nikoliv více než 3 hmotn. %, vztaženo na modifikované polymery.

V následujícím jsou uvedeny některé přednostní emulzní polymery. Především jsou zde uvedeny roubované polymery s jádrem a alespoň jednou vnější skořepinou, které mají následující strukturu:

typ	monomery jádra	monomery obalu
I	buta-1,3-dien, isopren, n-butylakrylát, ethylhexylakrylát, nebo jejich směsi	styren, akrylnitril, methylmetakrylát,
II	jako I. ale za použití zesíťovacího prostředku	jako I
III	jako I, nebo II	n-butylakrylát, ethylakrylát, methylakrylát, buta-1,3-dien, isopren, ethylhexylakrylát

IV	jako I, nebo II	jako I, nebo II, ale za použití monomerů s reakčními skupinami, jak je zde popsáno
V	styren, akrylnitril, methylmetakrylát, nebo jejich směsi	první obal z monomerů jako je popsáno pro jádro pod I a II, druhý obal jako je popsáno pro obal pod I nebo IV

Roubované polymery, zejména ABS a/nebo ASA polymery se v množství až 40 hmotn. % přednostně používají k modifikaci rázové houževnatosti PBT, případně ve směsi s až 40 hmotn. % polyethyltereftalátu. Příslušné produkty lze obdržet komerčně pod označením Ultradur® S (dříve Ultrablend® S od firmy BASF AG).

Na místo roubovaných polymerů se strukturou s více skořepinami se mohou použít také homogenní, to znamená s jednou skořepinou, elastomery z buta-1,3-dienu, isoprenu a n-butylakrylátu, nebo jejich kopolymerů. Také tyto produkty se mohou vyrobit za použití zesíťovaných monomerů, nebo monomerů s reaktivními skupinami.

Příkladem emulsních monomerů jsou kopolymery n-butylakrylátu s kyselinou (met)akrylovou, kopolymery n-butylakrylátu s glycidylakrylátem, nebo kopolymery n-butylakrylátu s glycidylmetakrylátem, roubované polymery s vnitřním jádrem z n-butylakrylátu, nebo na bázi butadienu a vnější skořepiny ze vpředu uvedených kopolymerů a kopolymery ethylenu s komonomery, které dodávají reakční skupiny.

Popsané elastomery se mohou vyrobit také jinými obvyklými postupy, například suspenzní polymerizací.

Rovněž jsou přednostní silikonové kaučuky, které jsou popsány v DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 a EP-A 319 290.

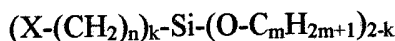
Samozřejmě se mohou používat také směsi vpředu uvedených druhů kaučuků.

Jako vláknitá, nebo zrnitá plniva E) se uvádí uhlíková vlákna, skelná vlákna, skleněné kuličky, amorfni kyselina křemičitá, azbest, křemičitan vápenatý, metakřemičitan vápenatý, uhličitan hořečnatý, kaolin, křída, práškový křemen, slída, síran barnatý a živec, které se používají v množstvích až 50 hmotn. %, zejména až 40 hmotn. %.

Jako přednostní vláknitá plniva se uvádí uhlíková vlákna, aramidová vlákna a vlákna z titaničitanu draselného, přičemž skelná vlákna jsou přednostní jako E-sklo. Tato se mohou použít jako provazce nebo přířezy v komerčně obvyklých formách.

Vláknitá plniva mohou být z důvodu lepší rázové houževnatosti povrchově ošetřena termoplasty se silanovou sloučeninou.

Vhodné silanové sloučeniny mají obecný vzorec



kde mají substituenty následující význam:

X NH₂-, CH₂-CH-, HO-,

\ /

O

n celé číslo 2 až 10, přednostně 3 až 4,

m celé číslo 1 až 5, přednostně 1 až 2,

k celé číslo 1 až 3, přednostně 1.

Přednostními silanovými sloučeninami jsou aminopropyltrimethoxysilan, aminobutyltrimethoxysilan, aminopropyltriethoxysilan, aminobutyltriethoxysilan, jakož i příslušné silany, které obsahují jako substituent X glycidyllové skupiny.

Silanové sloučeniny se používají k nanesení na povrch zpravidla v množstvích 0,05 až 5 hmotn. %, přednostně 0,5 až 1,5 hmotn. % a zejména 0,8 až 1 hmotn. % (vztaženo na E).

Vhodná jsou také jehlicovitá minerální plniva.

Pod jehlicovitými minerálními plnivy se ve smyslu vynálezu rozumí minerální plnivo se silně výrazným jehlicovitým charakterem. Jako příklad se uvádí jehlicovitý wollastonit. Přednostně má minerál poměr délky k průměru (L/D) 8:1 až 35:1, zejména 8:1 až 11:1. Minerální plnivo může být rovněž předem zpracováno se vpředu uvedenými silanovými sloučeninami. Předchozí zpracování však není bezpodmínečně potřebné.

Jako další plniva se uvádí kaolín, kalcinovaný kaolín, wollastonit, mastek a křída.

Jako složku E) mohou termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle vynálezu obsahovat obvyklé pomocné prostředky pro zpracování jako stabilizátory, zpomalovače oxidace, prostředky proti tepelnému rozkladu a rozkladu ultrafialovým světlem, mazadla a odformovací prostředky, barviva a pigmenty, nukleační prostředky, změkčovadla a podobně.

Jako příklady pro zpomalovače oxidace a tepelné stabilizátory se uvádí stericky působící fenoly a/nebo fosforitany, hydrochinony, aromatické sekundární aminy jako difenylaminy, různé substituované zástupci těchto skupin a jejich směsi v koncentracích až 1 hmotn. %, vztaženo na hmotnost termoplastických výchozích materiálů pro výrobu plastů.

Jako UV stabilizátory, které se zpravidla používají v množstvích až 2 hmotn. %, vztaženo na výchozí materiál pro výrobu plastu, se uvádí různé substituované resorciny, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony.

Jako barviva se mohou přidat anorganické pigmenty, jako oxid titaničitý, ultramarinová modř, oxid železitý a saze, organické pigmenty jako ftalokyaniny, chinakridony, peryleny, jakož i barviva jako nigrosin a antrachinony.

Jako nukleační prostředky se mohou použít fenylfosfinát sodný, oxid hlinitý, oxid křemičitý, jakož i přednostně mastek.

Mazadla a odformovací prostředky, odlišné od E), se obvykle používají v množstvích až 1 hmotn. %. Přednostně se jedná o mastné kyseliny s dlouhým řetězcem (například kyselina stearová, nebo kyselina behenová), jejich soli (například Ca, nebo Zn stearat) nebo montánní vosky (směsi z nasycených karboxylových kyselin s přímým řetězcem s 28 až 32 uhlíkovými atomy v řetězci), jakož i Ca nebo Na montanáty, jakož i nízkomolekulární polyethylenové, případně polypropylenové vosky.

Jako příklady pro změkčovadlo se uvádí dioktylestr kyseliny ftalové, dibenzylester kyseliny ftalové, butylbenzylester kyseliny ftalové, uhlovodíkové oleje, N-(n-butyl)benzolsulfonamid.

Výchozí materiály pro výrobu plastu mohou ještě obsahovat 0 až 2 hmotn. % ethylenpolymerů obsahujících fluor. Přitom se jedná o polymery ethylenů s obsahem fluoru 55 až 76 hmotn. %, přednostně 70 až 76 hmotn. %.

Jejich příkladem jsou polytetrafluorethylen (PTFE), kopolymery tetrafluorethylenů a hexafluorpropylenů, nebo kopolymery tetrafluorethylenů s menšími podíly (zpravidla až k 50 hmotn. %) kopolymerizovatelných ethylenicky nenasycených monomerů. Jsou popsány například Schildknechtem v publikaci „Vinyl and Related Polymers“, Wiley-Verlag, 1952, strany 484 až 494 a Wallem v materiálu „Fluorpolymers“ (Wiley Interscience, 1972).

Tyto fluor obsahující ethylenové polymery jsou ve výchozích materiálech pro výrobu plastu rovnoměrně rozděleny a mají přednostně velikost částic d_{50} (střední číselná hodnota) v rozsahu 0,05 až 10 μm , zejména 0,1 až 5 μm . Tyto nízké velikosti částic lze docílit zvláště přednostně použitím vodných disperzí fluor obsahujících ethylenových polymerů a jejich zapracováním do polyesterové taveniny.

Termoplastické výchozí materiály pro výrobu termoplastů se mohou vyrobit podle známých způsobů, při nichž se výchozí složky mísí v obvyklých mísících zařízeních, jako šnekové extrudery, Brabenderovy mlýny nebo Banburyho mlýny a následně se extrudují. Po extruzi se může extrudát ochladit a rozdrtit. Jednotlivé složky se také mohou předem smíchat

a potom se mohou přidat zbývající výchozí látky jednotlivě a/nebo rovněž smíchané. Teplota směsi činí zpravidla 230 až 290 °C.

Podle přednostního pracovního postupu se mohou nejprve smíchat složky B) a C), zpravidla při teplotách 20 až 60 °C, přednostně při teplotě místnosti, a směs se následně smíchá se složkami A), jakož i případně se složkami D) a/nebo E), směs se dále homogenizuje v tavenině, materiál se vyveze, ochlazuje a granuluje.

Přitom se rovněž složka C) může případně před mícháním separátně rozdrtit. Velikosti částic odpovídají přednostně hodnotám d_{50} , případně také hodnotám d_{10} a/nebo d_{90} složky B).

V další zvláštní podobě provedení se předem smíchají složky B) a C) a společně se rozdrtí a následně se smíchají, jak je vpředu popsáno, se zbývajících složkami.

Podle dalšího přednostního pracovního postupu se mohou složky B) až C), jakož i D) a zbývající přísady E) smísit s polyesterovým polymerem, směs se konfekcionuje a granuluje. Získaný granulát se v pevné fázi následně pod inertním plynem kontinuálně nebo diskontinuálně kondenzuje při teplotě pod teplotou tavení složky A) na požadovanou viskozitu.

Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastu podle vynálezu se vyznačují malými sklony k migraci a dobrými protipožárními vlastnostmi.

Koroze kovů je přitom minimalizována a mechanické vlastnosti zůstávají zachovány.

Zejména se zjednodušuje zpracování jednotlivých složek (bez hrudek a přípečků).

Materiály jsou vhodné k výrobě vláken, fólií a tvarových těles, zejména pro použití v odvětví elektrotechniky a elektroniky. Používají se zejména v částech lamp, jako objímky lamp, úchty lamp, zástrčky, zásuvkové lišty, cívková tělesa, pláště pro kondenzátory nebo stykače, jakož i pojistné vypínače, pláště relé a reflektory.

Příklady provedení vynálezu

Složka A: Polybutylentereftalát s viskozitním číslem 130 ml/g a obsahem koncových karboxylových skupin 34 mval/kg (Ultardur® B 4520 od firmy BASF AG) (viskozitní číslo měřeno v 0,5 hmotn. %ním roztoku z fenolu a o-dichlorbenzolu), směs 1:1 při 25 °C, obsahující 0,7 hmotn. % pentyerythrittetraстеарату (složka D)), vztaženo na 100 hmotn. % složky A).

Složka B): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

Složka C): melaminkyanurát

Složka E): řezaná sklená vlákna se střední tloušťkou 10 µm.

Výroba výchozích materiálů pro výrobu plastu

Fosfinát vápenatý byl rozemlet a laserovým difraktorem Malvern 2600 (tlak v injektoru 3,5 bar, rychlost plynu 172 m/s) byla stanovena velikost částic. Směs s melaminkyanurátem pro příklad 6 byla po mletí dána do míchačky. Pro příklad 7 byly melaminkyanurát C) a fosfinát vápenatý B) smíchány nerozemleté ($d_{50} > 100 \mu\text{m}$) a potom byla směs rozemleta na velikost částic $d_{50} = 4 \mu\text{m}$.

Složky A) až E) byly následně smíchány při teplotě 250 až 260 °C na dvoušnekovém extruderu a ve vodné lázni extrudovány. Po granulaci a sušení se na vstřikovacím stroji vytlačilo zkušební těleso a zkoušelo se.

Požární testy byly provedeny po obvyklé přípravě podle předpisu UL-94 zkušebními postupy podle ISO 527-2, případně ISO 179/1eU. CTI měření se prováděla podle IEC 112 s testovacím roztokem A.

Migrace byla zjišťována po dobu 20 dní skladováním při 100 %ní relativní vlhkosti vzduchu (12 h při 23 °C), 12 h při 40 °C). Získalo se 64 g tvarových dílů vyrobených

vstřikovacím litím (protipožární tyčky o tloušťce 3,2 mm). Přes na povrchu tvarového dílu kondenzovanou vlhkost se vystupující fosfinát vypral v 50 ml vody. Koncentrace fosfinátu ve vodě se analyzovala pomocí spektroskopie emise atomu. Kontaktní koroze byla prověřována za identických skladovacích podmínek, přičemž kovové destičky z CU, Zn a mosazi ($40 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$) se z poloviny ponořily do granulátu a druhá polovina byla vystavena plynu nad granulátem.

Složení výchozích materiálů pro výrobu plastu sestávalo z 50 hmotn. % polybutyltereftalátu, 15 hmotn. % fosfinátu vápenatého s uvedenou velikostí částic, 10 hmotn. % melaminkyanurátu ($d_{50} = 3 \text{ }\mu\text{m}$) a 25 hmotn. % řezaného skelného vlákna se střední tloušťkou $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Způsob podle vynálezu a výsledky měření jsou patrné z tabulek.

Tabulka

	předpis zkoušení	jednotka	příklady						
			1	2	3	4	5*	6	7
přídavek MC/ fosfinát vápenatý			odděleně	odděleně	odděleně	odděleně	odděleně	směs po mletí	směs po mletí
velikosti částic fosfinátu váp. B)									
			2	2	2	3	6	2,5	1
			2,1	4	6	9	25	4	4
d ₁₀		μm	2	2	2	3	6	2,5	1
d ₅₀		μm	2,1	4	6	9	25	4	4
d ₉₀		μm	2,3	8	12	27	100	9	7
modul tažnosti E	ISO 527-2	MPa	11400	11300	11500	11600	11800	11600	11600
napětí napínací na mezi pevnosti	ISO 527-2	MPa	109	111	109	110	106	110	113
Charpyho rázová houževnatost 23°C	ISO 179/1eu	kJ/m ²	41	44	40	41	39	43	45
zkouška podle UL-94-standard při d = 1,6 mm	UL 94	třída	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
tečení CTI zkušební roztok A	IEC 112	V	600	600	600	600	600	600	600

		předpis zkoušení	jednotka	příklady						
				1	2	3	4	5*	6	7
migrace			mg/l	15	15	41	47	110	17	13
kontaktní koroze na Cu, Zn a mosazi				++	++	+	0	-	++	++

++ velmi malá kontaktní koroze
 + malá kontaktní koroze
 0 mírná kontaktní koroze
 - zřetelná kontaktní koroze
 -- velmi silná kontaktní koroze

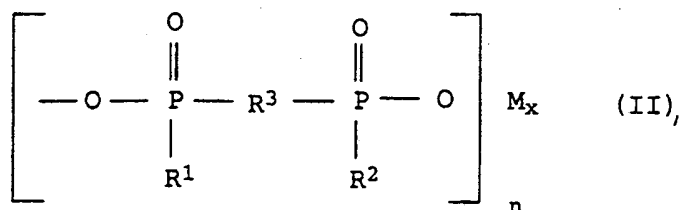
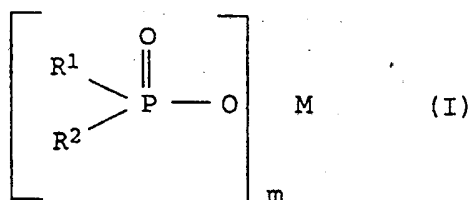
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastu obsahující

- A) 20 až 97 hmotn. % termoplastického polyesteru,
- B) 1 až 40 hmotn. % soli kyseliny fosfinové a/nebo soli kyseliny difosfinové a/nebo jejich polymerů, přičemž složka B) má střední velikost částic (d_{50}) menší než 10 μm ,
- C) 1 až 30 hmotn. % dusík obsahujícího protipožárního prostředku,
- D) 0 až 5 hmotn. % alespoň jednoho esteru nebo amidu nasycených nebo nenasycených alifatických karboxylových kyselin s 10 až 40 atomy uhlíku s alifatickými nasycenými alkoholy nebo aminy s 2 až 40 atomy uhlíku,
- E) 0 až 60 hmotn. % dalších přísad,

přičemž součet hmotnostních procent složek A) až E) činí 100.

2. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastu podle nároku 1, obsahující sůl kyseliny fosfinové vzorce I a/nebo sůl kyseliny difosfinové vzorce II a/nebo jejich polymery



přičemž substituenty mají následující význam:

R^1, R^2 lineární nebo rozvětvený C_1 - až C_6 - alkylový radikál, který případně obsahuje hydroxylovou skupinu, fenylový radikál, vodík,

R^3 lineární nebo rozvětvený C_1 - až C_{10} -alkylenový radikál, arylenový radikál, alkylarylenový radikál, nebo arylalkylenový radikál,

M kov alkalické zeminy, alkalický kov, Zn, Al, Fe, bor,

m celé číslo 1 až 3,

n celé číslo 1 a 3,

x 1 nebo 2.

3. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle nároků 1, nebo 2, v nichž složka B) má střední velikost d_{50} částic menší než $7\text{ }\mu\text{m}$.
4. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle nároků 1 až 3, v nichž složka B) má hodnotu d_{10} menší než $4\text{ }\mu\text{m}$.
5. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle nároků 1 až 4, v nichž složka B) má hodnotu d_{90} menší než $40\text{ }\mu\text{m}$.
6. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle nároků 1 až 5, v nichž složka C) je tvořena melaminovými sloučeninami.
7. Termoplastické výchozí materiály pro výrobu plastů podle nároků 1 až 3, v nichž v obecných vzorcích I a II R^1 a R^2 značí vodík a M značí vápník, nebo hliník.
8. Způsob výroby termoplastických výchozích materiálů pro výrobu plastů podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že se nejprve smísí složky B) a C) a následně se vzniklá směs smísí se složkami A), případně rovněž D) a/nebo E), směs se homogenizuje, vyveze, jakož se i ochlazuje a granuluje.

9. Způsob výroby termoplastických výchozích materiálů podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že se nejprve smísí složky B) a C) a směs se rozdrtí, načež se následně smísí s dalšími složkami.
10. Použití termoplastických výchozích materiálů podle nároků 1 až 7 k výrobě vláken, fólií a tvarových těles.
11. Tvarové těleso získané z termoplastických výchozích materiálů podle nároků 1 až 7, nebo podle způsobu podle nároků 8 a/nebo 9.