



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008127448/05, 27.11.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.11.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.12.2005 DE 102005058836.0(43) Дата публикации заявки: **20.01.2010** Бюл. № 2(45) Опубликовано: **20.10.2011** Бюл. № 29(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **WO 9965991 A1, 23.12.1999. EP 0456030 A,
13.11.1991. EP 0429957 A2, 05.06.1991. SU
1821480 A1, 15.06.1993.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **09.07.2008**(86) Заявка РСТ:
EP 2006/011335 (27.11.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/065577 (14.06.2007)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**ЭККЕЛЬ Томас (DE),
ЗАЙДЕЛЬ Андреас (DE),
ВИТТМАНН Дитер (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)**(54) ПОЛИКАРБОНАТНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ МАССЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к модифицированным в отношении ударопрочности поликарбонатным составам с улучшенным балансом из текучести расплава и вязкости. Состав содержит смесь из первого привитого полимера В и второго привитого полимера С, а также, при необходимости, (со)полимеров, при этом усредненный

молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В, в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера С в привитом полимере С и (со)полимера D, по меньшей мере, на 32000 г/моль ниже. Состав отличается хорошей устойчивостью к гидролизу и стабильностью в обработке. 17 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008127448/05, 27.11.2006**

(24) Effective date for property rights:
27.11.2006

Priority:

(30) Priority:
09.12.2005 DE 102005058836.0

(43) Application published: **20.01.2010 Bull. 2**

(45) Date of publication: **20.10.2011 Bull. 29**

(85) Commencement of national phase: **09.07.2008**

(86) PCT application:
EP 2006/011335 (27.11.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/065577 (14.06.2007)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**EhKKEL' Tomas (DE),
ZAJDEL' Andreas (DE),
VITTMANN Diter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

(54) POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains a mixture of a first graft polymer B and a second graft polymer C and, if necessary, (co)polymers, wherein the average molecular weight of the free (co)polymer in the graft polymer B is at least 32000 g/mol lower than the

average molecular weight of the mixture of free (co)polymer C in the graft polymer C and (co)polymer D.

EFFECT: composition is characterised by good hydrolysis resistance and processing stability.

18 cl, 3 tbl

RU 2 431 649 C 2

RU 2 431 649 C 2

Изобретение относится к модифицированным в отношении ударопрочности поликарбонатным формовочным массам, которые отличаются превосходной низкотемпературной пластичностью за счет улучшенной технологии обработки, отличающейся более высокой текучестью расплава в литье под давлением.

Изобретение относится, кроме того, в частности, к таким составам поликарбонатов с вышеназванными свойствами, которые имеют хорошую стабильность в обработке при высоких температурах, хорошую стабильность при старении во влажно-теплых условиях, а также хорошую устойчивость к растрескиванию под напряжением. Кроме того, изобретение относится также к огнестойким составам поликарбонатов, которые при высокой пластичности за счет улучшенной технологии обработки отличаются более высокой текучестью расплава в литье под давлением.

Модифицированные в отношении ударопрочности поликарбонатные составы, например такие смеси с АВС (акрилонитрил-бутадиен-стирол), известны своей высокой пластичностью при комнатной температуре и низких температурах, а также хорошими свойствами в обработке. Для реализации применений с высокими требованиями, в частности, при сложных геометриях конструктивных элементов, все-таки желательно часто еще больше улучшить свойства для обработки. Обычные приемы настоящего уровня техники, которые ведут к желаемому улучшению, как правило, вызывают все-таки ухудшение вязкости и/или устойчивости к растрескиванию под напряжением под влиянием сред, таких как растворители, масла, жиры и т.п. Это является критичным в том отношении, что к составным частям из ПК/АВС, например к требующим прочности деталям в автомобилестроении, устанавливаются, как правило, высокие требования к качеству эластичности, отчасти вплоть до низких температур. В этой, также как и в других областях применения ПК/АВС - смесей, как например, в корпусах электронных приборов, материалы часто вступают в контакт с различными средами (например, жирами, маслами, растворителями, кожными кремами и т.п.) и таким влиянием сред, также при механической нагрузке, по возможности, в течение долгого времени, без повреждения следует противостоять.

Другим требованием к ПК/АВС составам является улучшенная стабильность в обработке, а также устойчивость к гидролизу, т.е. стабильность в течение долгого времени во влажно-теплом климате. Это требуется, чтобы гарантировать, что механические свойства, по возможности, подвергались незначительным изменениям и могли быть реализованы на высоком уровне при широкой обработке и также после хранения в тепловлажных условиях.

Из международной заявки WO 01/25334 известно, что ПК/АВС составы на основе АВС, которые были получены по способу полимеризации в массе, могут проявлять хорошую стабильность в обработке, а также улучшенный баланс в отношении низкотемпературной вязкости и текучести расплава. В европейском патенте EP 0 900 827 указано, что ПК/АВС - составы на основе АВС, которые были получены с помощью способа эмульсионной полимеризации, принципиально могут иметь хорошую стабильность в обработке, поскольку модификатор ударной вязкости, изготовленный по эмульсионному способу, по существу свободен от основных компонентов и был изготовлен на основе специальных эмульгаторов, таких как алкилсульфонаты. Из международной заявки WO 91/18052 A1 известны ПК/АВС составы с высокой термостабильностью, которые отличаются тем, что привитые полимеры имеют содержание ионов натрия и калия менее чем 1500 частей на млн, предпочтительно менее чем 800 частей на млн, а также содержат определенное

количество антиоксидантов. Из международной заявки WO 99/11713 A1 известны огнестойкие ПК/АБС-составы с улучшенной влагостойкостью и одновременно с высоким уровнем механических свойств, которые отличаются тем, что привитые полимеры имеют содержание щелочных металлов менее чем 1 части на млн. В частности, содержание ионов натрия и калия привитого полимера должно быть меньше, чем 1 часть на млн.

Кроме того, принципиально известны также такие ПК/АБС-составы, которые содержат смесь различных АБС-привитых полимеров, полученных различными способами полимеризации.

В патентных заявках США US-A 4624986 и US-A 4526926 раскрываются составы поликарбонатных привитых сополимеров с незначительным глянецом, при этом в качестве привитых сополимеров описываются привитой сополимер, изготовленный по методу полимеризации в массе, или привитой сополимер, изготовленный по методу эмульсионной полимеризации, а также смеси из них. Молекулярный вес САН (стирол-акрилонитрил) в используемом АБС здесь не ограничивается.

В патентной заявке США US-A 4677162 раскрыты термопластичные составы, которые содержат ароматический поликарбонат, привитой сополимер из акрилонитрил/бутадиен/стирола- (АБС) и модификатора ударопрочности. АБС-привитой сополимер, получаемый по методу полимеризации в массе, имеет содержание полибутадиена от 1 до 18 мас.% и средний размер каучуковых частиц больше, чем 0,75 мкм. В качестве модификатора ударопрочности раскрывается базирующийся на эластомере привитой сополимер, предпочтительно полученный по методу эмульсионной полимеризации, содержание эластомера в котором лежит между 15 и 98 мас.%, и средний размер его каучуковых частиц составляет менее, чем 0,75 мкм. Влияние молекулярного веса САН, содержащегося в АБС, не обсуждается.

В европейской заявке на патент EP-A 0312929 раскрываются ПК/АБС-составы со смесями, по меньшей мере, из двух привитых смешанных полимеров, при этом один привитой смешанный полимер был получен по методу эмульсионной полимеризации и находился в избытке, в расчете на суммарное количество общего содержания эластомера, и другой привитой смешанный полимер был получен по другому методу (например, полимеризацией в массе или полимеризацией в массе суспензии).

В международной заявке WO 94/24210 раскрываются термопластичные составы, содержащие ароматический поликарбонат, смесь, по меньшей мере, двух привитых смешанных полимеров, при этом один привитой смешанный полимер был получен по методу полимеризации в массе и другой привитой смешанный полимер был получен по методу эмульсионной полимеризации, сополимер, содержащий эпоксигруппы, и при необходимости, ароматический сополимер.

В европейской заявке на патент EP-A 0456030 раскрываются ПС/АБС-составы, содержащие поликарбонат и компонент привитого полимера, состоящую из смеси привитого полимера, полученного полимеризацией в массе, и эмульсионного привитого полимера, при этом доля эмульсионного привитого полимера в компоненте привитого полимера составляет 10-50 мас.%.

Из европейской заявки на патент EP-A 0372336 A2 известны ПС/АБС-составы с высокой вязкостью при низких температурах, которые отличаются тем, что привитые полимеры и/или сополимеры, по меньшей мере, частично заменены привитыми полимерами и/или сополимерами, в которых основа прививки и/или сополимер содержит, по меньшей мере, 86 мас.% винилароматических соединений. По поводу

САН-молекулярных весов в различных привитых полимерах и сополимерах нет никаких указаний.

Международная заявка WO 99/65991 A1 раскрывает модифицированные в отношении ударопрочности поликарбонатные составы с улучшенными свойствами гальванизации, которые содержат смесь двух привитых сополимеров, при этом один привитой полимер содержит свободный САН-сополимер со средним молекулярным весом от 50000 до 150000 г/моль. В примерах раскрыты составы, содержащие смесь привитых полимеров, которые различаются средним молекулярным весом свободного САН-сополимера, содержащегося в соответствующем привитом полимере, вплоть до 30000 г/моль.

Задача, лежащая в основе изобретения, состоит в том, чтобы предоставить в распоряжение ПК/АБС-формовочные массы для изготовления сложных формованных частей, которые имеют улучшенный баланс из вязкости, также при низких температурах, и текучести расплава и, кроме того, имеют хорошую устойчивость при старении под влиянием влажно-теплого климата, хорошую стабильность в переработке, а также хорошую устойчивость по отношению к химическим реагентам.

Следующая задача изобретения состоит в том, чтобы предоставить в распоряжение огнестойкие формовочные массы с высокой вязкостью и улучшенной текучестью расплава.

Поразительным образом было найдено, что вышеназванная задача решается с помощью модифицированных в отношении ударопрочности поликарбонатных составов, которые содержат смесь, по меньшей мере, из двух типов привитых полимеров, содержащих, соответственно, свободный (т.е. не связанный химически на каучуке) (со)полимер, а также, кроме того, оптимально добавленный (со)полимер, при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в первом привитом полимере в сравнении со усредненным молекулярным весом свободного (со)полимера во втором привитом полимере, или для случая добавки еще одного (со)полимера - в сравнении со усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера второго привитого полимера и добавленного (со)полимера, по меньшей мере, на 32000 г/моль, предпочтительно, по меньшей мере, на 40000 г/моль, в частности, по меньшей мере, 60000 г/моль ниже.

Объектом настоящего изобретения поэтому являются составы, содержащие

А) ароматический поликарбонат и/или полиэфиркарбонат,

В) первый привитой полимер,

С) второй привитой полимер,

Д) при необходимости, (со)сополимер, и

Е) при необходимости, антипирен,

при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С и (со)полимера D, по меньшей мере, на 32000 г/моль, предпочтительно, по меньшей мере, на 40000 г/моль, особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 60000 г/моль ниже.

В предпочтительной форме исполнения доля привитого полимера В по отношению к сумме из привитых полимеров и (со)полимеров В+С+D составляет до 85 мас.%, в частности, от 20 до 80 мас.%, особенно предпочтительно от 25 до 75 мас.%.

Предпочтительными являются такие составы по изобретению, в которых компонент В, в особенно предпочтительной форме исполнения, оба привитых полимера В и С были изготовлены по методу полимеризации в массе, в растворе или

полимеризацией в массе суспензии.

Предпочтительно составы по изобретению содержат

А) от 25 до 85 масс. частей, предпочтительно от 35 до 80 масс. частей, особенно предпочтительно от 40 до 75 масс. частей ароматического поликарбоната и/или полиэфиркарбоната и

В) от 1 до 60 масс. частей, предпочтительно от 2 до 50 масс. частей, особенно предпочтительно от 3 до 40 масс. частей первого каучук-модифицированного привитого полимера, который предпочтительно содержит свободный, т.е. не связанный химически на каучуке, сополимер с усредненным молекулярным весом от 60000 до 99000, предпочтительно от 70000 до 98000 г/моль, особенно предпочтительно от 70000 до 90000 г/моль,

С) от 1 до 60 масс. частей, предпочтительно от 2 до 50 масс. частей, особенно предпочтительно от 3 до 40 масс. частей второго каучук-модифицированного привитого полимера,

Д) от 0 до 40 масс. частей, предпочтительно от 0 до 30 масс. частей, особенно предпочтительно от 3 до 20 масс. частей (со)полимера, и

Е) от 1 до 30 масс. частей, предпочтительно от 1 до 25 масс. частей, особенно предпочтительно от 2 до 20 масс. частей антипирена,

при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В, в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С и (со)полимера D, по меньшей мере, на 32000 г/моль, предпочтительно, по меньшей мере, на 40000 г/моль, особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 60000 г/моль ниже, и

сумма массовых частей компонентов А+В+С+D+Е нормирована до 100.

В качестве привитого полимера В) и С) используется или смесь двух привитых полимеров, изготовленных по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии, или смесь из привитого полимера, изготовленного по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии, а также привитого полимера, изготовленного по способу эмульсионной полимеризации, или используется смесь из двух привитых полимеров, полученных по способу эмульсионной полимеризации, при этом предпочтительно привитые полимеры В) и С) являются свободными от составных частей, соответственно примесей, обусловленных способом получения, которые каталитически расщепляют поликарбонат, в частности, во влажно-теплых условиях.

В особенно предпочтительной форме исполнения, по меньшей мере, один из компонентов В или С, в предпочтительном способе компонент В, представляет собой полимер, который был получен по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии. Особенно предпочтительными являются такие заявляемые составы, в которых оба привитых полимера В и С получены по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии.

Компонент А.

Согласно изобретению подходящие ароматические поликарбонаты и/или полиэфиркарбонаты, соответствующие компоненту А, известны в литературе или могут быть получены по известным в литературе способам (для получения ароматических поликарбонатов см., например, Schell, «Chemistry and Physics of Polycarbonate», Interscience Publishers, 1964, а также немецкие заявки на патент DE-AS 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; для получения ароматических полиэфиркарбонатов, например, DE-A 3077934).

диизопропилбензолы, а также их бромированные в ядро и/или хлорированные в ядро производные.

Особенно предпочтительными дифенолами являются 4, 4'-дигидроксифенил, Бисфенол А, 2,2-бис(4-гидроксифенил)-2-метилбутан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-
5 циклогексан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-3,3,5-триметилциклогексан, 4,4'-
дигидроксифенилсульфид, 4, 4'-дигидроксифенилсульфон, а также их ди- и
тетрабромированные или хлорированные производные, например, 2,2-бис(3-хлор-4-
гидроксифенил)-пропан, 2,2-бис(3,5-дихлор-4-гидроксифенил)-пропан или 2,2-бис(3,5-
10 дибром-4-гидроксифенил)-пропан. Особенно предпочтительным является 2,2-бис(4-
гидроксифенил)-пропан (Бисфенол-А).

Дифенолы могут быть использованы в отдельности или в виде любых смесей. Дифенолы известны в литературе или могут быть получены по известным в
литературе методам.

15 Для получения термопластичных, ароматических поликарбонатов пригодными регуляторами роста цепей являются, например, фенол, п-хлорфенол, п-трет-
бутилфенол или 2,4,6-трибромфенол, а также алкилфенолы с длинной алкильной
цепью, такие как 4-[(2-(2,4,4-триметилпентил)]-фенол, 4-(1,1,3-тетраметилбутил)-фенол
20 согласно немецкой заявке на патент DE-OS 2842005 или моноалкилфенол или
диалкилфенолы с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях от 8
до 20, например, такие как 3,5-ди-трет-бутилфенол, п-изо-октилфенол, п-трет-
октилфенол, п-додецилфенол и 2-(3,5-диметилгептил)фенол и 4-(3,5-
диметилгептил)фенол. Количество используемых регуляторов роста цепей лежит в
25 общем случае между 0,5 мол.% и 10 мол.%, в расчете на сумму молей используемых в
конкретном случае дифенолов.

Термопластичные ароматические поликарбонаты имеют средние значения
молекулярных весов (M_w , измеренные, например, с помощью ультрацентрифуги или
30 светорассеяния) от 10000 до 200000 г/моль, предпочтительно от 15000 до 80000 г/моль,
особенно предпочтительно от 24000 до 32000 г/моль.

Термопластичные ароматические поликарбонаты могут быть разветвлены
обычным способом, а именно, предпочтительно встраиванием от 0,05 до 2,0 мол.%, в
расчете на сумму используемых дифенолов, трифункциональных или более чем
35 трифункциональных соединений, например, соединений с тремя и более фенольными
группами.

Пригодными являются как гомополикарбонаты, так и сополикарбонаты. Для
получения заявляемых сополикарбонатов, соответствующих компоненту А, могут
40 быть использованы также от 1 до 25 мас.%, предпочтительно от 2,5 до 25 мас.%, в
расчете на общее количество используемых дифенолов, полидиорганосилоксаны с
гидрокси-арилокси концевыми группами. Указанные соединения известны (Патент
США US 3419634) и могут быть получены по известным из литературы методам.
Получение полидиорганосилоксансодержащих сополикарбонатов описано в немецкой
45 заявке на патент DE-A 3334782.

Предпочтительными поликарбонатами, наряду с Бисфенолом-А-
гомополикарбонатами, являются сополикарбонаты Бисфенола-А другими
дифенолами, отмеченными как предпочтительные или особенно предпочтительные, в
50 частности, с 2,2-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)пропаном, используемыми в
количестве до 15 мол.%, в расчете на суммы молей дифенолов.

Дигалогенангидридами ароматических дикарбоновых кислот для получения
ароматических полиэфиркарбонатов являются предпочтительно дихлорангидриды

дикарбоновых кислот - изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислоты и нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты.

Особенно предпочтительными являются смеси дихлорангидридов изофталевой кислоты и терефталевой кислоты в соотношении между 1:20 и 20:1.

При получении полиэфиркарбонатов дополнительно к хлорангидриду угольной кислоты, в качестве бифункционального производного кислоты совместно используется предпочтительно фосген.

В качестве регуляторов роста цепей для получения ароматических полиэфиркарбонатов, кроме уже названных монофенолов, рассматриваются еще их эфиры с хлоругольной кислотой, а также хлорангидриды ароматических монокарбоновых кислот, которые, при необходимости, могут быть замещены алкильными группами с 1-22 атомами углерода или атомами галогена, а также хлорангидриды алифатических монокарбоновых кислот с 2-22 атомами углерода.

Количество регуляторов роста цепей составляет, соответственно, от 0,1 до 10 мол.%, в расчете в случае фенольных регуляторов роста цепей на моли дифенолов и в случае хлорангидридов монокарбоновых кислот как регуляторов роста цепей на моли дихлорангидридов дикарбоновых кислот.

Ароматические полиэфиркарбонаты могут содержать также встроенные ароматические гидроксикарбоновые кислоты.

Ароматические полиэфиркарбонаты могут быть как линейными, так и известным образом разветвленными (см. немецкие заявки на патент DE-A 2940024 и DE-A 3007934).

В качестве разветвителей могут быть использованы, например, хлорангидриды трех- или многофункциональных карбоновых кислот, такие как трихлорангидрид тримезиновой кислоты, цианур-трихлорид, тетрахлорангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, тетрахлорангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты или тетрахлорангидрид пиромеллитовой кислоты, в количествах от 0,01 до 1,0 мол.% (в расчете на используемые дихлорангидриды дикарбоновых кислот), или три- или многофункциональные фенолы, такие как флороглюцин, 4,6-диметил-2,4,6-три(4-гидроксифенил)гептен-2,4,6-диметил-2,4,6-три(4-гидроксифенил)гептан, 1,3,5-три(4-гидроксифенил)-бензол, 1,1,1-три(4-гидроксифенил)этан, три(4-гидроксифенил)фенил-метан, 2,2-бис[4,4-бис(4-гидроксифенил)циклогексил]пропан, 2,4-бис(4-гидроксифенил-изопропил)фенол, тетра(4-гидроксифенил)метан, 2,6-бис(2-гидрокси-5-метилбензил)-4-метилфенол, 2-(4-гидроксифенил)-2-(2,4-дигидроксифенил)пропан, тетра[4-(4-гидроксифенил-изопропил)феноксид]метан, 1,4-бис[4,4'-дигидрокси-трифенилметил]бензол, в количествах от 0,01 до 1,0 мол.%, в расчете на используемые дифенолы. Фенольные разветвляющие средства могут быть предварительно смешаны с дифенолами, хлорангидриды кислот как разветвляющие средства могут быть внесены вместе с дихлорангидридами кислот.

В термопластичных ароматических полиэфиркарбонатах доля карбонатных структурных единиц может варьироваться любым образом. Предпочтительно доля карбонатных групп составляет до 100 мол.%, в частности, до 80 мол.%, особенно предпочтительно до 50 мол.%, в расчете на сумму эфирных групп и карбонатных групп. Как эфирная, так и карбонатная составная часть ароматических полиэфиркарбонатов могут находиться в форме блоков или быть статистически распределенными в поликонденсате.

Относительная вязкость раствора ($\eta_{\text{отн.}}$) ароматических поликарбонатов и

полиэфиркарбонатов лежит в области от 1,18 до 1,4, предпочтительно от 1,20 до 1,32 (измеренная на растворах 0,5 г поликарбоната или полиэфиркарбоната в 100 мл метилхлорида, при 25°C).

Термопластичные ароматические поликарбонаты и полиэфиркарбонаты могут
5 быть использованы одни или в любых смесях.

Компонент В.

В случае компонента В речь идет о привитых полимерах

В.1) от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 30 до 90 мас.%, в расчете на компонент В,
10 смеси из

В.1.1) от 65 до 85 мас.%, предпочтительно от 70 до 80 мас.%, в расчете на В.1, по
меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилароматических
соединений (например, стирола, α -метилстирола), замещенных в ядро
винилароматических соединений (например, p -метилстирола, p -хлорстирола) и
15 алкиловых эфиров метакриловой кислоты, где алкил с 1-8 атомами углерода
(например, метилметакрилата, этилметакрилата), и

В.1.2) от 15 до 35 мас.%, предпочтительно от 20 до 30 мас.%, в расчете на В1, по
меньшей мере, одного их мономеров, выбранных из группы винилцианидов
20 (например, ненасыщенных нитрилов, таких как акрилонитрил и метакрилонитрил),
алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты (например, метилметакрилата, n -
бутилакрилата, трет-бутилакрилата и производных (например, ангидридов и имидов)
ненасыщенных карбоновых кислот (например, ангидрида малеиновой кислоты и N -
фенил-малеинимида)

на

В.2) от 95 до 5 мас.%, предпочтительно от 70 до 10 мас.%, по меньшей мере, одной
основы для прививки с температурой стеклования $<0^\circ\text{C}$, предпочтительно $<-20^\circ\text{C}$, при
этом основа для прививки В.2) в общем случае имеет средний размер частиц
30 (значение d_{50}) от 0,05 до 10 мкм, предпочтительно от 0,1 до 5 мкм, особенно
предпочтительно от 0,15 до 1,5 мкм.

Средний размер частиц d_{50} представляет собой диаметр, выше и ниже которого
лежит, соответственно, 50 мас.% частиц. Он может быть определен с помощью
измерений на ультрацентрифуге (W.Scholtan, H.Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250
35 (1972), 782-1796).

Предпочтительные мономеры В. 1.1 выбраны из, по меньшей мере, одного из
мономеров - стирола, α -метилстирола и метилметакрилата, предпочтительные
мономеры В.1.2 выбраны из, по меньшей мере, одного из мономеров - акрилонитрила,
40 малеинового ангидрида и метилметакрилата.

Особенно предпочтительными мономерами В. 1.1 является стирол и особенно
предпочтительным мономером В. 1.2 - акрилонитрил.

Для привитых полимеров В пригодными основами для прививки В.2 являются,
например, диеновые каучуки, каучуки на основе диен-винил-блоксополимеров,
45 ЭП(Д)М-каучуки, а также каучуки на основе этилен/пропилен и, при необходимости,
диена, а также акрилатные, полиуретановые, силиконовые, хлоропреновые и
этилен/винилацетатные каучуки, а также смеси из таких каучуков или силикон-
акрилатных композитных каучуков, в которых силиконовая и акрилатная
50 компоненты химически связаны друг с другом (например, за счет прививки).

Предпочтительными основами для прививки В.2 являются диеновые каучуки
(например, на основе бутадиена или изопрена), каучуки из диен-винил-
блоксополимеров (например, на основе блочных бутадиена и стирола), сополимеры

диеновых каучуков с другими сополимеризуемыми мономерами (например, согласно В.1.1 и В.1.2) и смеси из вышеназванных типов каучуков. Особенно предпочтительными являются чистый полибутадиеновый каучук и каучук блочного сополимера стирол-бутадиен.

5 Содержание геля привитого полимера составляет, по меньшей мере, 15 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% (измеренное в ацетоне). Содержание геля в привитом полимере определяют при 25°C в подходящем растворителе (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10 Особенно предпочтительными полимерами В являются, например, АВС-полимеры, полученные с помощью радикальной полимеризации (эмульсионные, полученные полимеризацией в массе и суспензионные АВС-полимеры), как, например, они описаны в немецкой заявке на патент DE-A 2035390 (=US-PS 3644574) или в немецкой заявке на патент DE-A 2248242 (=GB-PS 1409275) или в Ullmanns, Enzyklopädie der
15 Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S.280 ff.

Привитой полимер В включает свободный, т.е. химически не связанный на каучуковой основе, сополимер из В.1.1 и В.1.2, который отличается тем, что он может быть растворен в подходящем растворителе (например, ацетоне).

20 Предпочтительно компонент В содержит свободный сополимер из В.1.1 и В.1.2, который имеет усредненный молекулярный вес (Mw), определенный с помощью геле-проникающей хроматографии, от 60000 до 99000 г/моль, предпочтительно от 70000 до 98000 г/моль, особенно предпочтительно от 70000 до 90000 г/моль.

25 Компонент В предпочтительно является свободным от составных частей или примесей, обусловленных способом получения, которые катализируют расщепление поликарбоната, особенно во влажно-теплых условиях. В частности, поэтому компонент В свободен от основных соединений, например таких, как соли щелочных и щелочноземельных металлов с карбоновыми кислотами и производными
30 карбоновых кислот, в частности, солей жирных кислот, а также свободен от аминов, амидов и карбонатов металлов. Такие соединения используются, например, в качестве вспомогательных веществ при полимеризации в эмульсионной полимеризации, соответственно, для достраивания привитых полимеров.

35 Особенно предпочтительно привитой полимер В изготавливается по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии.

В предпочтительной форме исполнения в случае привитого полимера В речь идет об АВС-полимере на основе каучука бутадиен-стирол-блоксополимеров, полученного по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии, с содержанием
40 каучука от 10 до 25 мас.% и привитой оболочке, которая состоит, соответственно, в расчете на мономеры привитой оболочки, из 22-27 мас.% акрилонитрила и 73-78 мас.% стирола, и привитой полимер имеет содержание геля (измеренное в ацетоне) от 20 до 30 мас.%.

Компонент С.

45 В случае компоненты С речь идет о привитых полимерах

С1) от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 30 до 90 мас.%, в расчете на компонент С, смеси из

50 С.1.1) от 65 до 85 мас.%, предпочтительно от 70 до 80 мас.%, в расчете на С1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилароматических соединений (как, например стирола, α -метилстирола), замещенных в ядро винилароматических соединений (как, например п-метилстирола, п-хлорстирола), и/или алкиловых эфиров метакриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8

атомами углерода (как, например, метилметакрилата, этилметакрилата), и

С.1.2) от 15 до 35 мас.%, предпочтительно от 20 до 30 мас.%, в расчете на С1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилцианидов (как например, ненасыщенных нитрилов, таких как акрилонитрил и метакрилонитрил), алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8 атомами углерода (как например, метилметакрилата, п-бутилакрилата, трет-бутилакрилата), и производных (как например, ангидридов и имидов) ненасыщенных карбоновых кислот (например, малеинового ангидрида и N-фенил-малеинимида)

на

С.2) от 95 до 5 мас.%, предпочтительно от 70 до 10 мас.%, в расчете на С1, по меньшей мере, одной основы для прививки с температурой стеклования $<0^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $<-20^{\circ}\text{C}$, при этом основа для прививки С.2) в общем случае имеет средний размер частиц (значение d_{50}) от 0,05 до 10 мкм, предпочтительно от 0,1 до 5 мкм, особенно предпочтительно от 0,15 до 1,5 мкм.

Средний размер частиц d_{50} представляет собой диаметр, выше и ниже которого лежит, соответственно, 50 мас.% частиц. Он может быть определен с помощью измерений на ультрацентрифуге (W.Scholtan, H.Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Предпочтительные мономеры С.1.1 выбраны, меньшей мере, из одного из мономеров стирола, α -метилстирола и метилметакрилата, предпочтительные мономеры С.1.2 выбраны, меньшей мере, из одного из мономеров акрилонитрила, малеинового ангидрида и метилметакрилата.

Особенно предпочтительными мономерами С.1.1 является стирол и С.1.2 - акрилонитрил.

Для привитых полимеров С пригодными основами для прививки С.2 являются, например, диеновые каучуки, каучуки на основе диен-винил-блоксополимеров, ЭП(Д)М-каучуки, а также каучуки на основе этилен/пропилен и, при необходимости, диена, а также акрилатные, полиуретановые, силиконовые, хлоропреновые и этилен/винилацетатные каучуки, а также смеси из таких каучуков или силикон-акрилатных композитных каучуков, в которых силиконовая и акрилатная компоненты химически связаны друг с другом (например, за счет прививки).

Предпочтительными основами для прививки С.2 являются диеновые каучуки (например, на основе бутадиена или изопрена), каучуки на основе диен-винил-блоксополимеров (например, на основе блоков бутадиена и стирола), сополимеры диеновых каучуков с другими сополимеризуемыми мономерами (например, согласно С.1.1 и С.1.2) и смеси из вышеназванных типов каучуков. Особенно предпочтительными являются чистый полибутадиеновый каучук и каучук на основе блок-сополимера стирол-бутадиен.

Содержание геля привитого полимера составляет, по меньшей мере, 15 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% (измеренное в ацетоне). Содержание геля в привитом полимере определяют при 25°C в подходящем растворителе (M.Hoffmann, H.Krömer, R.Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Особенно предпочтительными полимерами С являются, например, АВС-полимеры, полученные с помощью радикальной полимеризации (эмульсионные, полученные полимеризацией в массе и суспензионные АВС-полимеры), как например, они описаны в немецкой заявке на патент DE-A 2035390 (=US-PS 3644574) или в немецкой заявке на патент DE-A 2248242 (=GB-PS 1409275) или в Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S.280 ff.

Привитой полимер С включает свободный, т.е. химически не связанный на каучуковой основе, сополимер из С.1.1 и С.1.2, который отличается тем, что он может быть растворен в подходящем растворителе (например, ацетоне).

5 Свободный сополимер из С.1.1 и С.1.2 в компоненте С имеет более высокий усредненный молекулярный вес, чем свободный сополимер из В.1. и В.1.2 в компоненте В, при этом молекулярные веса свободных сополимеров, определенные с помощью гель-проникающей хроматографии, в обоих компонентах В и С отличаются друг от друга, по меньшей мере, на 32000 г/моль, предпочтительно, по меньшей мере, 10 на 40000 г/моль, особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 60000 г/моль.

Компонент С предпочтительно является свободным от составных частей или примесей, обусловленных способом получения, которые катализируют расщепление поликарбоната, особенно во влажно-теплых условиях. В частности, поэтому компонент С свободен от основных соединений, например таких, как соли щелочных 15 и щелочноземельных металлов с карбоновыми кислотами и производными карбоновых кислот, в частности, солей жирных кислот, а также свободен от аминов, амидов и карбонатов металлов. Такие соединения используются, например, в качестве вспомогательных веществ при полимеризации в эмульсионной полимеризации, 20 соответственно, для достраивания привитых полимеров.

Если, в случае компонента С речь идет о привитом полимере, полученном эмульсионным способом, то при получении привитого полимера на стадии прививки предпочтительно или не добавляется эмульгатор или в качестве эмульгатора 25 используется кислота или соль сильной кислоты. В качестве подходящих эмульгаторов следует назвать, в частности, алкил-, арил- или алкиларил-сульфоновые кислоты или соли этих соединений, алкил-, арил- или алкиларил-сульфаты, алкил-, арил- или алкиларил-фосфорные кислоты или соли этих соединений, или смеси из вышеназванных соединений.

30 Особенно предпочтительно привитой полимер С получается полимеризацией в массе, в растворе или в массе суспензии.

Компонент D.

Состав может содержать в качестве еще одного компонента D, по меньшей мере, 35 один из мономеров из группы винилароматических соединений, винилцианидов (ненасыщенных нитрилов), алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, где алкильный остаток с 1-8 атомами углерода, ненасыщенных карбоновых кислот, а также производных (таких как ангидриды и имиды) ненасыщенных карбоновых кислот.

40 Особенно подходящими являются (со)полимеры D) из

D.1 от 50 до 99 мас.%, предпочтительно от 65 до 85 мас.%, особенно предпочтительно от 70 до 80 мас.%, в расчете на (со)полимер D, по меньшей мере, 45 одного из мономеров, выбранных из группы винилароматических соединений (например таких, как стирол, α -метилстирол), винилароматических соединений, замещенных в ядро (например таких, как п-метилстирол, п-хлорстирол), и алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8 атомами углерода (например таких, как метилметакрилат, н-бутилакрилат, трет-бутилакрилат) и

50 D.2 от 1 до 50 мас.%, предпочтительно от 15 до 35 мас.%, особенно предпочтительно от 20 до 30 мас.%, в расчете на (со)полимер D), по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилцианидов (например, ненасыщенных нитрилов, таких как акрилонитрил и метакрилонитрил, алкиловых

эфиров (мет)акриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8 атомами углерода (например, метилметакрилата, н-бутилакрилата, трет-бутилакрилата), ненасыщенных карбоновых кислот и производных ненасыщенных карбоновых кислот (например, ангидрида малеиновой кислоты и N-фенил-малеинимида).

Указанные (со)полимеры D) являются смолистыми, термопластичными и не содержат каучуков. Особенно предпочтительным сополимером из D.1 является стирол и из D.2 акрилонитрил.

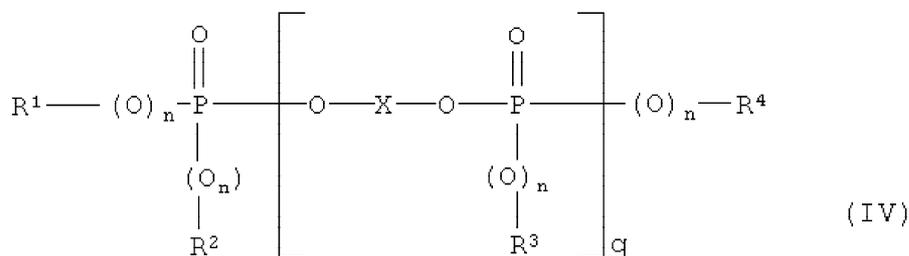
Подобные (со)полимеры D) известны и могут быть получены радикальной полимеризацией, в частности, полимеризацией в эмульсии, суспензии, растворе или в массе. (Со)полимеры D) имеют предпочтительно средние молекулярные веса M_w (средний вес, полученный с помощью гель-проникающей хроматографии) между 50000 и 200000 г/моль, предпочтительно между 80000 и 200000 г/моль, особенно предпочтительно между 100000 и 200000 г/моль.

Компонент E.

В качестве компонента E к заявляемым составам могут быть добавлены антипирены, например, галогенированные органические соединения или фосфорсодержащие антипирены. Последние используются предпочтительно.

Фосфорсодержащие антипирены (E) по изобретению предпочтительно выбраны из групп моно- и олигомерных эфиров фосфорной и фосфоновой кислот, фосфонатаминов и фосфазенов, при этом в качестве антипиренов могут использоваться также смеси из нескольких компонентов, выбранных из одной или различных указанных групп. Также могут использоваться другие, здесь не упомянутые специально фосфорорганические соединения, одни или в любых комбинациях с другими, не содержащими галогена фосфорсодержащими соединениями.

Предпочтительными моно- и олигомерными эфирами фосфорной и фосфоновой кислот являются фосфорсодержащие соединения общей формулы (IV)



где

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ и R^4 , независимо друг от друга, означают, соответственно, в при необходимости, галогенированный алкил с 1-8 атомами, циклоалкил с 5-6 атомами углерода, при необходимости, соответственно, замещенный алкилом, предпочтительно алкилом с 1-4 атомами углерода, и/или галогеном, предпочтительно хлором, бромом, арил 6-20 атомами углерода или аралкил с 7-12 атомами углерода, n независимо друг от друга, означают 0 или 1,

q означает число от 0 до 30, и

X означает одно- или многоядерный ароматический остаток с 6-30 атомами углерода или линейный, или разветвленный алифатический остаток с 2-30 атомами углерода, который может быть замещен НО-группой и может содержать до 8 эфирных связей.

Предпочтительно $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ и R^4 , независимо друг от друга, представляют собой алкил с 1-4 атомами углерода, фенил, нафтил или фенил-алкил, где алкил с 1-4

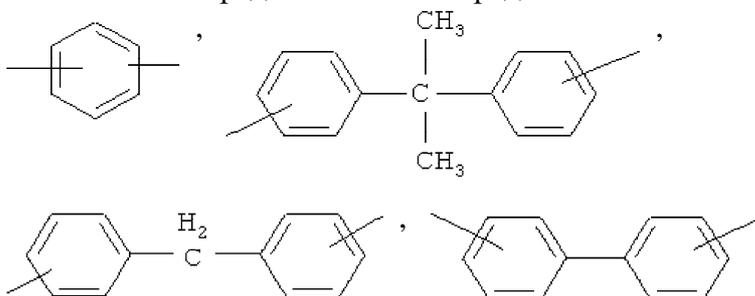
атомами углерода. Ароматические группы R^1 , R^2 , R^3 и R^4 , в свою очередь, могут быть замещены галогеном и/или алкильными группами, предпочтительно хлором, бромом и/или алкилом с 1-4 атомами углерода. Особенно предпочтительными арильными остатками являются крезил, фенил, ксиленил, пропилфенил или бутилфенил, а также соответствующие бромированные и хлорированные их производные.

X в формуле (IV) означает предпочтительно одно- или многоядерный ароматический остаток с 6-30 атомами углерода. Он происходит предпочтительно от дифенолов формулы (I).

n в формуле (IV), независимо друг от друга, может быть 0 или 1, предпочтительно n равно 1.

q имеет значения от 1 до 30. При использовании смесей различных компонент формулы (IV) могут быть использованы смеси предпочтительно среднечисленных значений q от 0,3 до 10, особенно предпочтительно от 0,5 до 10, в частности от 1,05 до 1,4.

X особенно предпочтительно представляет собой



или их хлорированные или бромированные производные, в частности, X происходит от резорцина, гидрохинона, Бисфенола А или дифенилфенола. Предпочтительно X происходит от Бисфенола А.

Использование олигомерных эфиров фосфорной кислоты формулы (IV), которые происходят от Бисфенола А, особенно предпочтительно, так как составы, содержащие указанные фосфорные соединения, показывают особенно высокую прочность к растрескиванию под напряжением и высокую устойчивость к гидролизу, а также очень незначительную склонность к образованию осадка при обработке литьем под давлением. Кроме того, с указанными антипиренами может быть достигнута особенно высокая теплоформуемость.

В качестве заявляемой компоненты E могут быть использованы монофосфаты ($q=0$), олигофосфаты ($q=1-30$) или смеси из моно- и олигофосфатов.

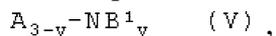
Монофосфорными соединениями формулы (IV) являются, в частности, трибутилфосфат, трис-(2-хлорэтил)-фосфат, трис-(2,3-дибромбутил)-фосфат, трифенилфосфат, трикрезилфосфат, дифенилкрезилфосфат, дифенилоктилфосфат, дифенил-(2-этилкрезил)-фосфат, три(изопропил-фенил)фосфат, галогензамещенные арилфосфаты, диметилловый эфир метилфосфоновой кислоты, дифениловый эфир метилфосфоновой кислоты, диэтиловый эфир фенилфосфоновой кислоты, трифенилфосфиноксид или трикрезилфосфиноксид.

Фосфорсодержащие соединения согласно компоненту E формулы (IV) известны (ср., например, EP-A 363608, EP-A 640655) или могут быть получены по известным методам аналогичным образом (например, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S.301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd 6, S.177).

Средние значения q могут быть определены таким образом, что с помощью

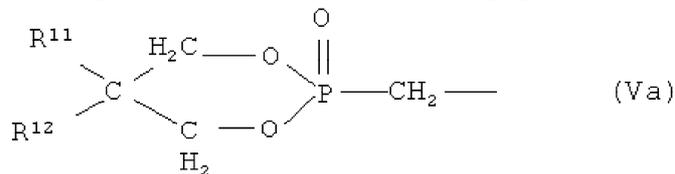
подходящего метода [газовой хроматографии (ГХ), жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД), гель-проникающей хроматографии (ГПХ)] определяется состав фосфатной смеси (молекулярно-весовое распределение) и из него рассчитываются средние значения q .

Фосфонатамины представляют собой соединения формулы (V)

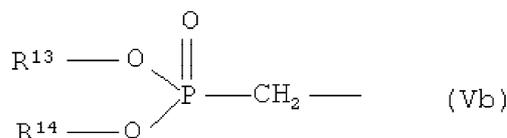


в которой

A представляет собой остаток формулы (Va)



или (Vb)



R^{11} и R^{12} , независимо друг от друга, представляют собой незамещенный или замещенный алкил с 1-10 атомами углерода или незамещенный или замещенный арил с 6-10 атомами углерода,

R^{13} и R^{14} , независимо друг от друга, представляют собой незамещенный или замещенный алкил с 1-10 атомами углерода или незамещенный или замещенный арил с 6-10 атомами углерода, или

R^{13} и R^{14} вместе представляют собой незамещенный или замещенный алкилен с 3-10 атомами углерод,

у означает целые числа 0, 1 или 2, и

B^1 независимо представляет собой водород, в некоторых случаях галогенированный алкил с 2-8 атомами углерода, незамещенный или замещенный арил с 6-10 атомами углерода.

B^1 предпочтительно независимо представляет собой водород, этил, н- или изо-пропил, которые могут быть замещены галогеном, незамещенный или замещенный алкилом с 1-4 атомами углерода и/или галогеном арил с 6-10 атомами углерода, в частности, фенил или нафтил.

Алкил в R^{11} и R^{12} , R^{13} и R^{14} независимо представляет собой предпочтительно метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-, изо-, втор- или трет-бутил, пентил или гексил.

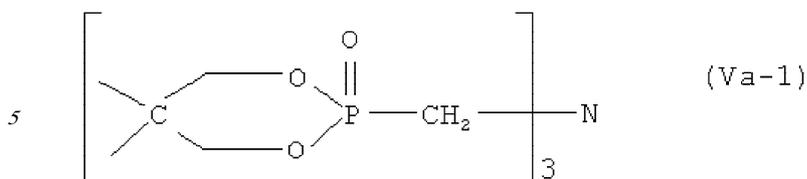
Замещенный алкил в R^{11} и R^{12} , R^{13} и R^{14} независимо предпочтительно представляет собой замещенный галогеном алкил 1-10 атомами углерода, в частности однократно или двукратно замещенный метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-, изо-, втор- или трет-бутил, пентил или гексил.

Арил с 6-10 атомами углерода в R^{11} и R^{12} , R^{13} и R^{14} независимо предпочтительно представляет собой фенил, нафтил или бинафтил, в частности, о-фенил, о-нафтил, о-бинафтил, которые могут быть замещены (в о-положении) галогеном (в общем случае однократно, двукратно или трехкратно).

R^{13} и R^{14} вместе с атомами кислорода, с которыми они непосредственно связаны, и атомом фосфора могут образовывать кольцевую структуру.

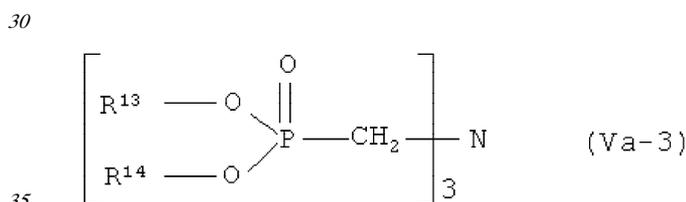
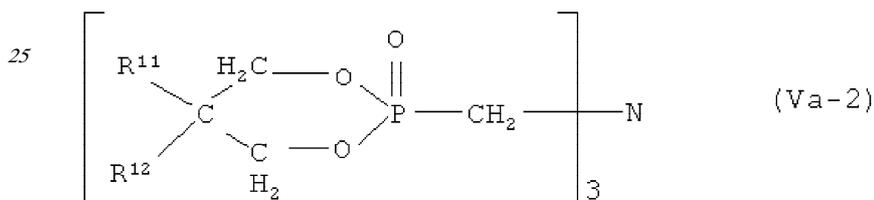
В виде примера и предпочтительно называются: 5,5,5', 5',5'',5'''-гексаметил-трис(1,3,2-

диоксафосфоринан-метан)амино-2,2',2''-триоксид формулы (Va-1)



1,3,2-диоксафосфоринан-2-метанамин, N-бутил-N-[(5,5-диметил-1,3,2-
 10 диоксафосфоринан-2-ил)метил]-5,5-диметил-, P,2-диоксиды; 1,3,2-диоксафосфоринан-2-
 метанамин, N-[(5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-ил)метил]-5,5-диметил-N-
 фенил-, P,2-диоксид; 1,3,2-диоксафосфоринан-2-метанамин, N,N-дибутил-5,5-диметил,
 2-оксид; 1,3,2-диоксафосфоринан-2-метанамин, N-[(5,5-диметил-1,3,2-
 15 диоксафосфоринан-2-ил)метил]-N-этил-5,5-диметил, P,2-диоксид; 1,3,2-
 диоксафосфоринан-2-метанамин, N-бутил-N-[(5,5-дихлорметил-1,3,2-
 диоксафосфоринан-2-ил)метил]-5,5-дихлорметил, P,2-диоксид; 1,3,2-
 диоксафосфоринан-2-метанамин, N-[(5,5-дихлорметил-1,3,2-диоксафос-форинан-2-
 20 ил)метил]-5,5-дихлорметил-N-фенил-, P,2-диоксид; 1,3,2-диоксафосфоринан-2-
 метанамин, N,N-(4-хлорбутил-5,5-диметил-2-оксид; 1,3,2-диоксафосфоринан-2-
 метанамин, N-[(5,5-диметил-1,3,2-диокса-фосфоринан-2-ил)метан]-N-(2-хлорэтил)-5,5-
 ди(хлорметил), P,2-диоксид.

Кроме того, предпочтительными являются: соединения формулы (Va-2) или (Va-3)



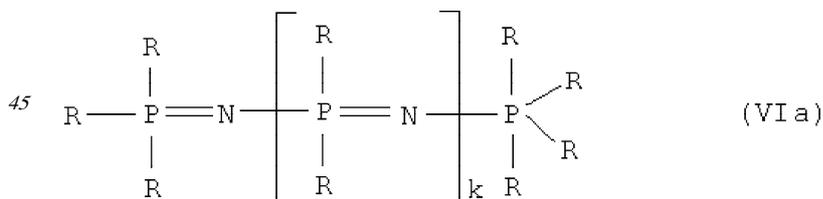
при этом

R¹¹ и R¹², R¹³ и R¹⁴ имеют вышеуказанные значения.

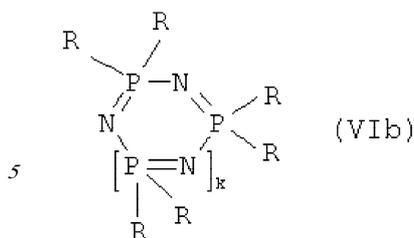
Особенно предпочтительными являются соединения формулы (Va-2) и (Va-1).

40 Получение фосфонатаминов описано, например, в патенте США US-PS 5844028.

Фосфазены являются соединениями формул (VIa) и (VIb)



50



где

10 R соответственно, одинаковы или различны и представляют собой amino, при необходимости, соответственно, галогенированный, предпочтительно галогенированный фтором, алкил с 1-8 атомами углерода или алкокси с 1-8 атомами углерода, и/или галоген, предпочтительно хлор и/или бром, замещенный циклоалкил с 5-6 атомами углерода, арил с 6-20 атомами углерода, предпочтительно фенил или
15 нафтил, арилокси с 6-20 атомами углерода, предпочтительно фенокси, нафтилокси, или аралкил с 7-12 атомами углерода, предпочтительно фенил-алкил, где алкил с 1-4 атомами углерода,

k представляет собой число от 1 до 15, предпочтительно число от 1 до 10.

20 В качестве примера следует назвать пропоксифосфазен, феноксифосфазен, метилфеноксифосфазен, аминофосфазен и фторалкилфосфазены. Предпочтительным является феноксифосфазен.

Фосфазены могут быть использованы как таковые или в виде смеси.

25 Остаток R всегда может быть одинаков или два или более остатка в формулах (Ia) и (Ib) могут быть различны. Фосфазены и их получение описаны, например, в европейской заявке на патент EP-A 728811, немецкой заявке на патент DE-A 1961668 и в международной заявке WO 97/40092.

30 Антипирены могут быть использованы одни или в любой смеси друг с другом, или в смеси с другими антипиренами.

Компонент F.

35 Кроме того, состав может содержать любые другие полимерные добавки (компонент F), как например, синергисты для снижения горючести, средства против каплепадения (например, соединения из классов веществ фторированных полиолефинов, силиконов, а также арамидные волокна), средства для улучшения скольжения и формования (например, пентаэритрит-стеарат), средства для кристаллизации, антистатика, стабилизаторы, наполнители и усиливающие вещества (например, стеклянные или углеродные волокна, слюда, каолин, тальк, CaCO₃ (карбонат кальция) и стеклянные чешуйки), а также красители и пигменты.

40 Получение формовочных масс и формованных изделий.

45 Заявляемые термопластичные формовочные массы получают таким образом, что необходимые в данном случае составные части смешивают известным образом и при температурах от 200 до 300°C в обычных агрегатах, таких как смесители, экструдеры или двухволновые шнеки, в расплаве компаундируют и подвергают экструзии из расплава.

Смешение отдельных составных частей может производиться известным образом как последовательно, так и одновременно, при этом примерно при 20°C (комнатная температура), так и при повышенной температуре.

50 В предпочтительной форме исполнения компонент D или частичное количество компонента D взаимодействует с компонентом B и/или C или с частичным количеством компонента B и/или C с образованием прекомпаунда. Объектом изобретения поэтому являются также составы, при этом, по меньшей мере, один

привитой полимер, выбранный из группы из В) и С) или из их частичного количества, а также компонент D или частичного количества компонента D используется в форме прекомпаунда, изготовленного с помощью компаундирования. Особенно предпочтительно используется прекомпаунд из привитого полимера согласно компоненту С, полученному по способу эмульсионной полимеризации, и сополимера согласно компоненту D или частичного количества компонента D, при этом в предпочтительной форме исполнения этот прекомпаунд изготавливается за счет смешивания обоих компонентов С и D в расплаве при температурах от 200 до 260°C в условиях вакуума.

В особенно предпочтительной форме исполнения прекомпаунд изготавливается из соответствующих компонентов с помощью компаундирования при вакуумной дегазации, при этом в результате получается эмиссионно-обедненный прекомпаунд. Особенно предпочтительным является использовать при таком дегазационном компаундировании компоненты В или С во влажном состоянии (т.е. в присутствии воды) согласно способу, который описан в европейских заявках на патент EP 0768157 A1 и EP 0867463 A1. Особенно подходящими являются прекомпаунды, в которых общее содержание летучих органических соединений составляет меньше, чем 400 мг/кг, предпочтительно меньше, чем 300 мг/кг, особенно предпочтительно меньше, чем 200 мг/кг. На второй стадии процесса обычные составные части и прекомпаунд известным способом смешиваются и при температурах от 200°C до 300°C в обычных агрегатах, таких как смесители, экструдеры и двухволновые шнеки, в расплаве компаундируются и подвергаются экструзии из расплава. В предпочтительной форме исполнения на указанной второй стадии компаундирования с целью дальнейшего дегазирования легких составных частей (например, остаточных мономеров и остаточного растворителя) создается пониженное давление <500 бар, предпочтительно <150 бар, в частности, <100 бар.

Объектом изобретения поэтому является также способ получения эмиссионно-обедненных (не выделяющих летучих компонентов) заявляемых составов.

Заявляемые формовочные массы могут быть использованы для получения формованных изделий любого вида. Они могут быть изготовлены литьем под давлением, экструзией и по способу выдувания форм (дутья). Другой формой переработки является изготовление формованных изделий с помощью глубокой вытяжки из полученных пластин или пленок.

Примерами таких формованных изделий являются пленки, профили, части корпусов различного вида, например, для бытовых приборов, таких как соковыжималки, кофемолки, миксеры; для офисной техники, такой как мониторы, клавиши, ноутбуки, принтеры, копировальные устройства; пластины, трубки, электроинсталляционные каналы, окна, двери и другие профили для строительных секторов (внутренняя отделка построек и внешнее использование), а также электрические детали и части для электроники, такие как выключатели, штекеры и штепсельные розетки, а также корпуса или внутренние части для транспортных средств хозяйственного назначения, в частности, для автомобильной отрасли.

В частности, заявляемые формованные массы могут быть использованы, например, для изготовления следующих формованных изделий или формованных частей: для отделки внутренних частей железнодорожных подвижных составов, кораблей, самолетов, автобусов и других транспортных средств, корпусов электроприборов, содержащих микротрансформаторы, корпусов для устройств распространения и передачи информации, корпусов и облицовок для медицинских целей, массажных

приборов и корпусов для них, игровых транспортных средств для детей, плоскостных элементов (панелей) для стен, корпусов для устройств безопасности, теплоизолированных транспортных контейнеров, формованных частей для сантехники и оборудования для ванн, съемных решеток для вентиляционных
5 отверстий и корпусов для садовых инструментов.

Примеры.

Компонент А.

10 Линейный поликарбонат на основе Бисфенола-А с усредненным молекулярным весом M_w 27500 г/моль [определенным с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии)].

Компонент В-1.

15 АВС-полимер, полученный посредством полимеризации в массе 82 мас.%, в расчете на АВС-полимер, смеси из 24 мас.% акрилонитрила и 76 мас.% стирола в присутствии 18 мас.%, в расчете на АВС-полимер, каучука на основе полибутадиен-стирол-блоксополимера с содержанием стирола 26 мас.%. Усредненный молекулярный вес M_w свободного САН-сополимера в АВС-полимере составляет 80000 г/моль (измеренный с помощью ГПХ в ТГФ). Содержание геля АВС-сополимера
20 составляет 24 мас.% (измеренное в ацетоне).

Компонента С-1.

25 АВС-полимер, полученный посредством полимеризации в массе 85 мас.%, в расчете на АВС-полимер, смеси из 23 мас.% акрилонитрила и 77 мас.% стирола в присутствии 15 мас.%, в расчете на АВС-полимер, линейного полибутадиенового каучука. Усредненный молекулярный вес M_w свободного САН-сополимера в АВС-полимере составляет 180000 г/моль (измеренный с помощью ГПХ в ТГФ). Содержание геля АВС-сополимера составляет 25 мас.% (измеренное в ацетоне).

Компонент С-2.

30 Прекомпаунд из 50 мас.% АВС-полимера, полученного эмульсионной полимеризацией, и 50 мас.% САН-сополимера. Прекомпаунд имеет А:В:С - массовое соотношение 17:26:57 и является свободным от (не содержит) составных частей и примесей, обусловленных изготовлением, которые катализируют расщепление свободного САН-сополимера во влажно-теплых условиях. Усредненный
35 молекулярный вес свободного САН-сополимера в этом АВС-прекомпаунде составляет 150000 г/моль. Массовая доля свободного сополимера компоненты С-2 составляет около 60 мас.%.

Компонент С-3.

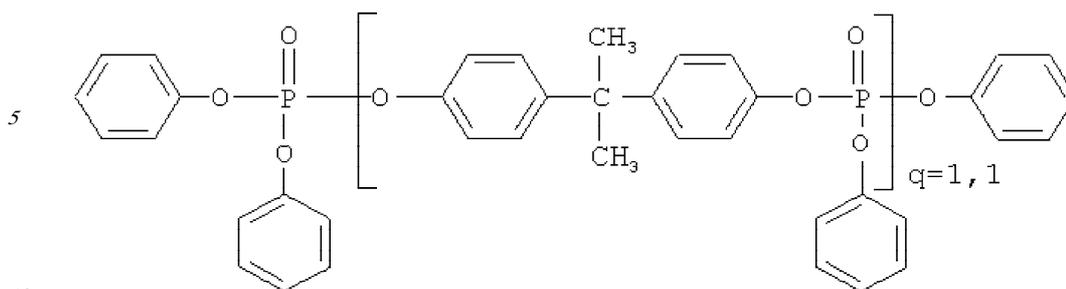
40 Прекомпаунд из 50 мас.% АВС-полимера, полученного эмульсионной полимеризацией, и 50 мас.% САН-сополимера. Прекомпаунд имеет А:В:С - весовое соотношение 20:28:52. Полимеризация с прививкой происходит с Dresimate® 731, натриевой солью диспропорционированной Бальзамовой смолы (Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland), в качестве эмульгатора. Эмульгатор в соответствии с
45 условиями получения отчасти остается в АВС. Усредненный молекулярный вес свободного САН-сополимера в указанном АВС-прекомпаунде составляет 100000 г/моль. Массовая доля свободного сополимера компонента С-3 составляет около 60 мас.%.

50 Компонент D.

САН-сополимер с содержанием акрилонитрила 23 мас.% и усредненным молекулярным весом 130000 г/моль.

Компонент E.

Основанный на Бисфеноле-А олигофосфат.



Компонент F.

Компонент F-1 Пентаэритрит-тетрастеарат.

15 Компонент F-2 Irganox B900 (Изготовитель: Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Schweiz)

Получение и проверка заявляемых формовочных масс.

Смешивание компонентов состава производят на 3-И-смесителе (3-I-Innenknetter).

20 Формованные изделия изготавливают на машине для литья под давлением типа Arburg 270 E, как правило, при 260°C. С целью оценки стабильности в обработке изготавливают также контрольные образцы при повышенной температуре 300°C или при 280°C с трехкратным по отношению к нормальному временем выдерживания (280°C/3x) и проверяют.

Вязкость расплава определяют при температуре 260°C и скорости сдвига 1000 сек⁻¹.

25 Определение ударной вязкости на образцах с надрезом a_k проводят согласно ISO 180-1A при комнатной температуре или при более низких температурах. Температура перехода вязкость-хрупкость при определении ударной вязкости a_k представляет собой температуру, при которой в данном эксперименте при ударе образца с надрезом
30 приблизительно в половине всех проведенных экспериментов наблюдаются разрывы при вязком состоянии, соответственно, разломы при хрупком состоянии.

Испытание на ударную прочность проводят в соответствии с ISO 6603-2 при комнатной температуре или более низких температурах. Ер это общее поглощение энергии в данном эксперименте, которое рассчитывается как интеграл под кривой
35 сила-деформация растяжения. Указывается среднее значение из 10 отдельных проверок. Кроме того, оценивается картина разрыва отдельного проверяемого образца в том смысле, не наступает ли в преобладающей доле экспериментов (>80%) сбой без раскалывания.

40 Поведение материалов в отношении растрескивания под напряжением при действии химических реагентов (ESC-свойства) исследуют на образцах с размерами 80×10×4 мм. В качестве тест-среды используют лосьон для рук (Sebamed Hand + Nagelbalsam, Sebapharma GmbH Co. KG, Voppard, Deutschland). Тестовые образцы растягивают с помощью шаблона, соответствующего дуге окружности (предельное растяжение
45 волокна составляет 2,4%), и при 23°C нагружают тест-средой. Определяют время до разрыва при этих условиях.

Свойства горючести проб измеряют согласно стандарту UL-Subj. 94V на образцах с размером 127×12,7×1,6 мм, изготовленных на машине литья под давлением при 260°C.

50 В качестве меры расщепления поликарбоната в составах при старении в тепловлажном климате определяют MVR (индекс расплава) согласно DIN ISO 1133 при 260°C с 5 кг нагрузкой пробойника перед и после 7-дневного хранения при 95°C и 100% относительной влажности воздуха и рассчитывают относительное

повышение MVR согласно следующей формуле:

$$\text{MVR} - \text{Изменение} = \frac{\text{MVR(после старения)} - \text{MVR(перед старением)}}{\text{MVR(перед старением)}} \cdot 100\%$$

5 Привитые полимеры В и С считаются свободными от составных частей или примесей, обусловленных получением, которые катализируют расщепление поликарбоната при тепловлажных условиях, в том случае, если поликарбонатные составы, изготовленные на их основе, в описанном выше тесте на хранение при тепловлажных условиях имеют повышение MVR (индекс расплава) не больше
10 чем 100%.

В таблицах указано различие между усредненным молекулярным весом \overline{M}_w свободного (со)полимера в привитом полимере В и усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С или прекомпаунда и,
15 при необходимости, добавленного (со)полимера D, который рассчитывается в рамках настоящего изобретения согласно следующей формуле:

$$\Delta \overline{M}_w = \frac{(x \cdot \overline{M}_w(\text{свободный сополимер из C}) + y \cdot \overline{M}_w(\text{сополимер из D}))}{X + Y} - \overline{M}_w(\text{свободный сополимер из B})$$

при этом

20 x является массовой долей свободного сополимера из привитого полимера С или прекомпаунда в общем составе и

y является массовой долей (со)полимера D в общем составе.

Таблица 1					
Формовочные массы и их свойства					
Компоненты [масс. - части]	1 Сравн.	2	3	4	5 Сравн.
А	60	60	60	60	60
В-1	-	10	20	30	40
С-1	40	30	20	10	-
Ф-1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Ф-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Свойства					
Вязкость расплава (260°C/1000 с ⁻¹) [Па·с]	215	204	195	182	165
a _к (-20°) [кДж/м ²] вид излома	42 вязкий	50 вязкий	52 вязкий	44 вязкий	24 Хрупкий
a _к - вязкость - хрупкость температура перехода [°C]	-55	-45	-40	-35	-15
Испытание на растяжение (-30°C) Ер [Дж] Температура впрыскивания: 260°C	46	48	54	51	45
Испытание на растяжение (-30°C) - преобладающий выход из строя без раскалывания Температура впрыскивания: 260°C	да	да	да	да	Нет
Испытание на растяжение (-30°C) Ер [Дж] Температура впрыскивания: 300°C	45	50	52	49	43

5	Испытание на растяжение (-30°C) - преобладающий выход из строя без раскалывания Температура впрыскивания: 300°C	да	да	да	да	Нет
	ESC-свойства в лосьоне для рук	>7	>7	>7	>7	2
10	Повышение MVR (показатель текучести расплава) (7д/95°C/100% влажность воздуха) [%]	14	13	15	7	9
	ΔM_w (рассч.) [г/моль]	-	1000 00	100000	100000	-

15

Таблица 2

Формовочные массы, содержащие антивоспламенитель, и их свойства

Компоненты [масс. - части]	6 Сравн.	7	8	9	10 Сравн.
А	70	70	70	70	70
20 В-1	16	12	8	4	0
С-1	0	4	8	12	16
Е	13	13	13	13	13
Ф-1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ф-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
25 Свойства					
Вязкость расплава (260°C/1000 с ⁻¹) [Па·с]	150	153	155	161	189
a_k (комн. темп) [кДж/м ²]	9	11	11	12	12
Испытание на растяжение (комн. темп.) E_p [Дж]	35	42	44	45	41
30 Испытание на растяжение (комн. темп.) - преобладающий выход из строя без раскалывания	нет	да	да	да	Да
UL 94V (категория горючести)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
35 ΔM_w (рассч.) [г/моль]	-	100000	100000	100000	-

Все составы в таблице 2 содержат дополнительно 0,5% РТФЕ (политетрафторэтилена).

40

Таблица 3

Формовочные массы и их свойства

Компоненты [вес. - части]	11 Сравн.	12
А	58	60
В-1	12,6	12,0
45 С-2	-	20,4
С-3	21,4	-
Д	8,0	7,6
Ф-1	0,75	0,75
Ф-2	0,12	0,12
50 Свойства		
Вязкость расплава (260°C/1000 с ⁻¹) [Па·с]	202	207
a_k (-20°) [кДж/м ²] Картина разрыва	39 вязкий	38 Вязкий
a_k - вязкость - хрупкость температура перехода [°C]	-25	-25

	Испытание на растяжение (-20°C) Ер [Дж] Температура впрыскивания: 260°C	48	51
	Испытание на растяжение (-20°C) - преобладающий выход из строя без раскалывания Температура впрыскивания: 260°C	да	Да
5	Испытание на растяжение (-20°C) Ер [Дж] Температура впрыскивания: 280°C/3х	8	22
	Испытание на растяжение (-20°C) - преобладающий выход из строя без раскалывания Температура впрыскивания: 280°C/3х	нет	Да
10	ESC-свойства в лосьоне для рук Время до разрыва при $\epsilon_r=2,4\%$ [дн.]	2	2
	MVR- увеличение (7дн./95°C/100% влажность воздуха) [%]	231	95
	ΔM_w (рассч.) [г/моль]	31516	62339

15 Из результатов, представленных в таблицах 1 и 2, можно сделать вывод, что заявляемые составы примеров 2-4, а также 7-9, один из сравнительных примеров 1 или 10, которые содержат исключительно компонент С, обладают сравнимой
20 тягучестью при отчасти существенно улучшенной текучести расплава (сниженная вязкость расплава). Сравнительные примеры 5 и 6, которые содержат исключительно компонент В, обладают, правда, хорошей текучестью расплава, но, наоборот, недостаточной тягучестью.

Кроме того, результаты, представленные в таблице 1, показывают, что заявляемые составы отличаются отличной стабильностью в обработке (постоянство тягучести по
25 широкой зоне обработки) и стабильностью при хранении во влажно-теплом климате.

Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что подобные свойства являются не только достижимыми, поскольку в качестве привитых полимеров В и С
30 используется комбинация из двух привитых полимеров, полученных по способу полимеризации в массе, но также являются реализуемыми с комбинацией из АВС-полимеров в качестве компонента В или С, полученных полимеризацией в массе и эмульсии, поскольку эмульсионный АВС-полимер свободен от составных частей, как, например, примесей, действующих как основания, из процесса эмульсионной
35 полимеризации, которые катализируют расщепление поликарбоната во влажно-теплых условиях.

Формула изобретения

1. Состав, содержащий

40 А) ароматический поликарбонат и/или ароматический полиэфиркарбонат,

В) первый привитой полимер и

С) второй привитой полимер,

при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом свободного

45 (со)полимера в привитом полимере С, по меньшей мере, на 32000 г/моль ниже.

2. Состав согласно п.1, дополнительно содержащий

Д) (со)сополимер и/или

Е) антипирен,

50 при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в

привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С и (со)полимера Д, по меньшей мере, на 32000 г/моль ниже.

3. Состав согласно п.2, причем доля привитого полимера В по отношению к сумме из привитых полимеров и (со)полимеров В+С+D составляет от 15 до 85 мас.%.
4. Состав согласно п.2, содержащий

А) от 25 до 85 мас.ч. ароматического поликарбоната и/или ароматического

полиэфиркарбоната,

В) от 1 до 60 мас.ч. первого каучукмодифицированного привитого полимера,

С) от 1 до 60 мас.ч. второго каучукмодифицированного привитого полимера,

Д) от 0 до 40 мас.ч. (со)полимера и

Е) от 0 до 30 мас.ч. антипирена,

при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С и (со)полимера D, по меньшей мере, на 32000 г/моль ниже.

5. Состав согласно п.1, при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом свободного (со)полимера в привитом полимере С, по меньшей мере, на 40000 г/моль ниже.

6. Состав согласно одному из пп.2-4, при этом усредненный молекулярный вес свободного (со)полимера в привитом полимере В в сравнении с усредненным молекулярным весом смеси из свободного (со)полимера в привитом полимере С и (со)полимера D, по меньшей мере, на 40000 г/моль ниже.

7. Состав согласно п.4, при этом каучукмодифицированный привитой полимер В содержит свободный, т.е. химически не связанный на каучуке сополимер с усредненным молекулярным весом от 60000 до 99000 г/моль.

8. Состав согласно п.4, содержащий привитой полимер В) из

В.1) от 5 до 95 мас.% в расчете на компонент В смеси из

В.1.1) от 65 до 85 мас.% в расчете на В.1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилароматических соединений, замещенных в ядре винилароматических соединений и алкиловых эфиров метакриловой кислоты, где алкил с 1-8 атомами углерода, и

В.1.2) от 15 до 35 мас.% в расчете на В1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилцианидов, алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, где алкил с 1-8 атомами углерода, и производных ненасыщенных карбоновых кислот на

В.2) от 95 до 5 мас.%, по меньшей мере, одной основы для прививки с температурой стеклования $< 0^{\circ}\text{C}$, при этом основа для прививки В.2) имеет средний размер частиц (значение d_{50}) от 0,05 до 10 мкм.

9. Состав согласно п.8, содержащий привитой полимер С) из

С1) от 5 до 95 мас.% в расчете на компонент С смеси из

С.1.1) от 65 до 85 мас.% в расчете на С1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилароматических, замещенных в ядре винилароматических соединений и алкиловых эфиров метакриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8 атомами углерода, и

С.1.2) от 15 до 35 мас.% в расчете на С1, по меньшей мере, одного из мономеров, выбранных из группы винилцианидов, алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, в которых алкильные остатки с 1-8 атомами углерода, и производных ненасыщенных карбоновых кислот на

С.2) от 95 до 5 мас.%, по меньшей мере, одной основы для прививки с температурой

стеклования $<0^{\circ}\text{C}$, при этом основа для прививки С.2) имеет средний размер частиц (значение d_{50}) от 0,05 до 10 мкм.

5 10. Состав согласно п.1, при этом привитые полимеры В) и С) свободны от составных частей или примесей, обусловленных способом получения, которые каталитически расщепляют поликарбонат во влажно-теплых условиях.

11. Состав согласно п.4, содержащий добавки, выбранные, по меньшей мере, из одной из групп - антипиренов, средств против каплепадения, средств для улучшения скольжения и улучшения отделения изделия от формы, нуклеирующих агентов, антистатиков, стабилизаторов, наполнителей и усиливающих веществ, красителей и пигментов.

12. Состав согласно одному из п.2-4, при этом (со)полимер D имеет средний молекулярный вес M_w от 50000 до 200000 г/моль.

15 13. Состав согласно одному из п.2-4, при этом, по меньшей мере, один привитой полимер, выбранный из группы из В) и С), а также компонента D или частичное количество компонента D используется в форме прекомпаунда.

14. Состав согласно п.13, при этом используется прекомпаунд из привитого полимера согласно компоненту С, изготовленному по способу эмульсионной полимеризации, и сополимера согласно компоненту D.

20 15. Состав согласно п.14, при этом прекомпаунд изготавливается с помощью смешения обоих компонентов С и D в расплаве при температурах от 200 до 260 $^{\circ}\text{C}$ при создании вакуума.

25 16. Состав согласно п.9, при этом компонент В представляет собой привитой полимер, который получен по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии.

30 17. Состав согласно п.9, при этом привитой полимер В получен по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии и компонент С является привитым полимером, который получен по способу эмульсионной полимеризации, и при его получении на стадии прививки не был добавлен эмульгатор или в качестве эмульгатора использовалось соединение, выбранное из группы алкил-, арил- или алкиларилсульфоновых кислот или солей этих соединений, алкил-, арил- или алкиларилсульфатов, алкил-, арил- или алкиларилфосфорных кислот или солей этих соединений, или смесь нескольких вышеназванных соединений.

35 40 18. Состав согласно п.9, при этом компоненты В и С представляют собой привитые полимеры, которые получены по способу полимеризации в массе, растворе или в массе суспензии.