



(10) **DE 11 2012 004 979 B4** 2019.03.07

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 004 979.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2012/063921**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/081785**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.11.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **06.06.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **28.08.2014**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **07.03.2019**

(51) Int Cl.: **C08L 71/02 (2006.01)**
C08F 22/40 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

13/306,757 29.11.2011 US
13/306,806 29.11.2011 US

(72) Erfinder:

**Fan, Xiyun Serene, Newark, Del., US; Ratnagiri,
Ramabhadra, Wilmington, Del., US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 5 318 813 A

(74) Vertreter:

**Abitz & Partner Patentanwälte mbB, 81925
München, DE**

(54) Bezeichnung: **Thermoplastische Zusammensetzung, Artikel umfassend die Zusammensetzung und Verwendung der Zusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Thermoplastische Zusammensetzung umfassend:

(a) 92 bis 99 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, Polyoxymethylen mit einem zahlen-durchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000 bis 250.000 g/Mol; und

(b) 1 bis 8 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, eines imidisierten Acrylharzes, das durch Behandeln eines Acrylpolymer mit einem Monoalkylamin erhalten wird, wobei die Monoalkylgruppe ein bis fünf Kohlenstoffatome aufweist, der Imidisierungsgrad 20 % bis 100 % beträgt und das Säureniveau 0 bis 2 Gewichtsprozent, auf das imidisierte Acrylharz bezogen, beträgt, wobei das Säureniveau dem Gewichtsprozentsatz der Säuregruppen, die in dem imidisierten Acrylharzpolymer vorliegen, entspricht.

Beschreibung**ÜBERBLICK**

[0001] Diese Erfindung betrifft die Verwendung von imidisierten Acrylharzen als Modifizierungsmittel für Polyoxymethylen zum Verbessern seiner Hochtemperatureigenschaften.

[0002] Polyoxymethylen- [POM-] Zusammensetzungen umfassen Homopolymere von Formaldehyd oder cyclische Oligomere von Formaldehyd, wie beispielsweise Trioxan, und/oder Copolymere von Formaldehyd oder cyclische Oligomere von Formaldehyd. Bei den POM-Homopolymeren sind die endständigen Gruppen durch Veresterung oder Veretherung endverkappt. Bei POM-Copolymeren weisen die Oxyalkylengruppen mindestens zwei benachbarte Kohlenstoffatome in der Hauptkette auf und die endständigen Gruppen können Hydroxyl-terminiert oder durch Veresterung oder Veretherung endverkappt sein. Der Anteil der Comonomere kann bis zu 20 Gewichtsprozent betragen.

[0003] POM-Zusammensetzungen mit POM von relativ hohem Molekulargewicht, d.h. zwischen 50.000 und 100.000, können zum Herstellen von Artikeln durch irgendwelche der Techniken verwendet werden, die allgemein bei thermoplastischen Materialien verwendet werden, z.B. Formpressen, Spritzgießen, Extrusion, Blasformen, Schmelzspinnen, Stanzen und Thermoformen. Artikel, die aus derartigen relativ hochmolekularen POM-Zusammensetzungen hergestellt werden, besitzen erwünschte physikalische Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit, Dimensionsstabilität und Lösungsmittelresistenz.

[0004] POM-Zusammensetzungen sind im Handel von DuPont unter der Handelsbezeichnung Delrin® erhältlich und werden in den Automobil-, technischen, Elektronik- und Verbrauchsgüterindustrien verwendet.

[0005] Unmodifiziertes POM weist eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur [WFB] von etwa 97°C bis 100°C und einen Biegemodul von etwa 3000 Megapascal [MPa] auf. Für viele technische Anwendungen sind diese Eigenschaften nicht ausreichend. Ein herkömmliches Verfahren zum Erhöhen der Steifigkeit und der WFB von POM hat darin bestanden, Glasfaser hinzuzugeben. Glasfaser erhöht zwar die WFB, ihr Zusatz erhöht jedoch das Gewicht, begünstigt ein schlechtes Aussehen der Oberfläche, Schwierigkeit beim Formen und anisotrope Eigenschaften wie Schrumpfen und eine Abnahme der Zähigkeit.

[0006] Die US-Patentschriften US 2,146,209 A, US 3,284,425 A, US 4,169,924 A und US 4,246,374 A offenbaren Polyglutarimide, die auch als imidierte Acrylpolymeren oder Imide von Polyacrylsäuren bekannt sind. Die US-Patente US 4,246,374 A und US 4,217,424 A beschreiben das Kombinieren imidierter Acrylpolymeren mit anderen Materialien wie beispielsweise Schlagzähigkeitsmodifizierungsmitteln, Pigmenten, Fasern, Stabilisatoren, Gleitmitteln usw. Die US-Patentschriften US 4,255,322 A, US 4,595,727 A und US 5,502,111 A offenbaren Mischungen von PVC mit Polyglutarimiden, die verbesserte Wärmeformbeständigkeitstemperaturen aufweisen.

[0007] Imidierte Acrylharze sind zum Modifizieren von Polyamiden verwendet worden, um ihren Schmelzfluss, ihre Schmelzfestigkeit, Zugfestigkeit und ihren Modul zu verbessern. Verträgliche Polymermischungen von Polyamiden und imidisierten Acrylharzen weisen eine verbesserte Schlagzähigkeit und Duktilität im Vergleich mit reinen imidisierten Acrylharzen auf. Der Zusatz von imidisierten Acrylharzen hoher Gebrauchstemperatur zu Nylon niedriger Gebrauchstemperatur führt zu einer verbesserten Gebrauchstemperatur für das Nylon. Verträgliche Polymermischungen von imidisierten Acrylharzen mit Nylonarten und herkömmlichen Schlagzähigkeitsmodifizierungsmitteln weisen eine verbesserte Reaktion auf Schlag im Vergleich mit imidiertem Acrylharz, das mit einer gleichen Menge an herkömmlichem Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel modifiziert worden ist, auf (siehe die US-Patentschriften US 4,415,706 A und US 4,874,817 A).

[0008] Imidierte Acrylsäureharze sind mit Zusammensetzungen gemischt worden, die POM und thermoplastisches Polyurethan umfassen, um eine verbesserte Formschrumpfung zu bieten, während immer noch ein nützliches Gleichgewicht von Eigenschaften wie Steifigkeit, Dehnung und Zähigkeit beibehalten wird (siehe US-Patent US 5,318,813 A und die Europäische Patentschrift EP 0 424 755 A2). Die US-Patentschriften US 4,727,117 A, US 4,954,574 A, US 5,004,777 A und US 5,264,483 A offenbaren eine Mischung von POM mit einem imidierten Acrylsäureharz von 50/50. Die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. JP1990-015585 A offenbart Mischungen von Polyglutarimiden mit Polyacetal, um Schlagzähigkeit und Fließvermögen zu bieten, während die Wärmeverformungstemperatur des Polyglutarimids beibehalten wird. Die deutsche Patentanmeldung DE 41 32 638 A1 offenbart Mischungen von POM mit imidisierten Acrylen.

[0009] Es ist wünschenswert, Polyoxymethylenzusammensetzungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeitstemperatur, erhöhter Steifigkeit/erhöhtem Modul bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts des Polyoxymethylenschmelzpunkts, erhöhter oberer Anwendungstemperatur bei vorgegebener Steifigkeit und reduziertem Langzeitkriechen bei erhöhten Temperaturen zu entwickeln. Es ist auch wünschenswert, Zusammensetzungen mit diesen Eigenschaften zu entwickeln, die eine verbesserte Wärmestabilität, d.h. Widerstandsfähigkeit gegen Abbau bei erhöhten Temperaturen, aufweisen.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Zusammensetzungen, die im Wesentlichen Folgendes umfassen, aus Folgendem bestehen oder hergestellt sind:

- (a) 92 bis 99 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, Polyoxymethylen mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000 bis 250.000 g/Mol; und
- (b) 1 bis 8 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, eines imidisierten Acrylharzes, das durch Behandeln eines Acrylpolymer mit einem Monoalkylamin erhalten wird, wobei die Monoalkylgruppe ein bis fünf Kohlenstoffatome aufweist, der Imidisierungsgrad 20 % bis 100 % beträgt und das Säureniveau 0 bis 2 Gewichtsprozent, auf das imidierte Acrylharz bezogen, beträgt.

Insbesondere ist die Zusammensetzung im Wesentlichen von thermoplastischem Polyurethan frei. Bevorzugt wird das imidierte Acrylharz durch Behandeln von Polymethylmethacrylat mit Methylamin erhalten. Bevorzugt liegt das imidierte Acrylharz in der Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent vor.

[0011] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Artikel, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen. Der Artikel weist eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur auf, entsprechend ASTM D-648 bestimmt, die diejenige eines Vergleichsstandardartikels übersteigt, wobei der geformte Artikel und der Vergleichsstandardartikel dieselbe Gestalt und Struktur aufweisen, mit der Ausnahme, dass der Vergleichsstandardartikel aus einer Polyoxymethylenzusammensetzung hergestellt ist, die kein imidiertes Acrylharz umfasst.

[0012] Hier beschrieben werden auch Verfahren zur Herstellung eines gestalteten, eine Zusammensetzung umfassenden Artikels, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

- (1) das Schmelzmischen einer ersten Polyoxymethylenzusammensetzung, wobei das erste Polyoxymethylenharz wie bei der Komponente (a) oben beschrieben ist, mit einem imidierten Acrylharz, wobei das imidierte Acrylharz wie bei der Komponente (b) oben beschrieben ist, zum Bereitstellen einer geschmolzenen thermoplastischen Zusammensetzung wie oben beschrieben;
- (2) das Formen der geschmolzenen Zusammensetzung zu einer erwünschten Gestalt und
- (3) das Kühlen der geschmolzenen Zusammensetzung, um einen gestalteten Artikel bereitzustellen;

wobei der gestaltete Artikel eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur, entsprechend ASTM D-648 bestimmt, aufweist, die diejenige eines Vergleichsstandardartikels übersteigt, wobei der gestaltete Artikel und der Vergleichsstandardartikel dieselbe Gestalt und Struktur aufweisen, mit der Ausnahme, dass der Vergleichsstandardartikel aus der ersten Polyoxymethylenzusammensetzung hergestellt wird, die kein imidiertes Acrylharz umfasst.

[0013] Ebenfalls hier beschrieben werden Verfahren zum Erhöhen der Wärmeformbeständigkeitstemperatur, umfassend:

das Schmelzmischen von

- (a) 1 bis 8 Gewichtsprozent eines imidierten Acrylharzes, das ein Säureniveau und einen Imidisierungsgrad aufweist und durch Behandeln eines Acrylpolymer mit einem Monoalkylamin erhalten wird, das eine Monoalkylgruppe aufweist;

- (b) 92 bis 99 Gewichtsprozent Polyoxymethylen mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 50.000 bis 250.000 g/Mol und

- (c) wahlweise einem oder mehreren Zusatzmitteln, um zu einer schmelzgemischten Zusammensetzung zu führen, wobei:

der Gewichtsprozentsatz von (a) und (b) jeweils auf dem kombinierten Gewicht von (a) und (b) basiert, die Monoalkylgruppe ein bis fünf Kohlenstoffatome aufweist, der Imidisierungsgrad 20 % bis 100 % beträgt, das Säureniveau 0 bis 2 Gewichtsprozent, auf das imidierte Acrylharz bezogen, beträgt; und die Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung der schmelzgemischten Zusammensetzung, wie durch ISO899-1 bestimmt, 200 % oder mehr als diejenige derselben Zusammensetzung beträgt, der (a) fehlt.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Definitionen und Abkürzungen

[0014] Die folgenden Definitionen und Abkürzungen müssen zum Interpretieren der Bedeutung der in der Beschreibung besprochenen und in den Ansprüchen aufgeführten Ausdrücke verwendet werden.

[0015] Wie hier benutzt, weist der Artikel „ein/eine“ auf ein/einen/eine sowie auf mehr als ein/einen/eine hin und beschränkt sein Bezugssubstantiv nicht unbedingt auf den Singular.

[0016] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „etwa“ und „bei oder etwa“ darauf, dass eine in Frage kommende Menge/ein in Frage kommender Wert der vorgesehene Wert oder irgendein anderer Wert sein kann, der ungefähr oder etwa gleich ist. Der Ausdruck soll besagen, dass ähnliche Werte entsprechende Ergebnisse oder Auswirkungen, die in den Ansprüchen aufgeführt sind, unterstützen.

[0017] Wie hier benutzt, können die Ausdrücke „umfasst“, „umfassend“, „schließt ein“, „einschließlich“, „besitzt“, „besitzend“, „bestehend im Wesentlichen aus“ und „bestehend aus“ oder irgendeine andere Variation derselben sich entweder auf einen nicht ausschließlichen Einschluss oder auf einen ausschließlichen Einschluss beziehen. Wenn diese Ausdrücke sich auf einen nicht ausschließlichen Einschluss beziehen, ist ein Verfahren, eine Methode, ein Artikel oder Apparat, das/die/der eine Liste von Elementen umfasst, nicht auf die aufgelisteten Elemente beschränkt, sondern kann andere Elemente, die nicht ausdrücklich aufgelistet sind oder die inhärent sein können, umfassen. Des Weiteren bezieht sich „oder“ auf ein einschließliches, nicht ein ausschließliches „oder“, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas Gegenteiliges angegeben. Beispielsweise ist eine Bedingung A oder B durch irgendeines der folgenden erfüllt: A ist richtig (oder liegt vor) und B ist falsch (oder liegt nicht vor), A ist falsch (oder liegt nicht vor) und B ist richtig (oder liegt vor) und sowohl A als auch B sind richtig (oder liegen vor).

[0018] Wenn diese Ausdrücke sich auf einen ausschließlicheren Einschluss beziehen, beschränken diese Ausdrücke den Umfang eines Anspruchs auf diejenigen aufgeführten Materialien oder Schritte, die die neuartigen Elemente der aufgeführten Erfindung erheblich beeinflussen.

[0019] Wenn diese Ausdrücke sich auf einen vollständig ausschließlichen Einschluss beziehen, schließen diese Ausdrücke irgendein Element, irgendeinen Schritt oder irgendeine Komponente aus, die nicht ausdrücklich in dem Anspruch aufgeführt sind.

[0020] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Artikel“ auf eine unfertige oder fertige Sache, ein unfertiges oder fertiges Ding, Objekt oder ein Element oder Merkmal einer unfertigen oder fertigen Sache, eines unfertigen oder fertigen Dings oder Objekts. Wie hier benutzt, kann, wenn ein Artikel unfertig ist, der Begriff „Artikel“ sich auf irgendeine Sache, ein Ding, Objekt, Element, eine Vorrichtung usw. beziehen, das/die in einem fertigen Artikel eingeschlossen werden und/oder weiteres Verarbeiten durchmachen wird, um zu einem fertigen Artikel zu werden. Wie hier benutzt, bezieht sich, wenn ein Artikel fertig ist, der Begriff „Artikel“ auf eine Sache, ein Ding, Objekt, Element, eine Vorrichtung usw., die/das das Verarbeiten bis zum Abschluss durchgemacht hat, um dadurch für eine spezifische Verwendung/einen spezifischen Zweck geeignet zu sein.

[0021] Ein Artikel kann ein oder mehrere Element(e) oder Teilerzeugnis(se) umfassen, das/die entweder teilweise fertig ist/sind und auf weiteres Verarbeiten oder Zusammenbauen mit anderen Elementen/Teilerzeugnissen warten, die zusammen einen fertigen Artikel umfassen. Außerdem kann der Begriff „Artikel“, wie hier benutzt, sich auf ein System oder eine Konfiguration von Artikeln beziehen.

[0022] Wie hier benutzt, entsprechen Ausdrücke, die Moleküle oder Polymere beschreiben, der Terminologie im IUPAC Kompendium der chemischen Terminologie Ausgabe 2.15 (International Union of Pure and Applied Chemistry) 7. September 2009.

[0023] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Zusatzmittel“ auf zusätzliche Komponenten, die den hier beschriebenen Polyoxymethylenzusammensetzungen zugegeben werden und die von dem hier beschriebenen imidisierten Acrylharz verschieden sind.

[0024] Es sei denn, es wird etwas anderes angegeben, so sind alle Prozentsätze, Teile, Verhältnisse und ähnliche Mengen durch das Gewicht definiert.

[0025] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Fachleuten bekannt“, „herkömmlich“ oder ein gleichbedeutendes Wort oder ein gleichbedeutender Ausdruck auf eine Beschreibung, die bedeutet, dass Materialien, Verfahren und Maschinen auf herkömmliche Weise benutzt werden oder bekannt sind oder dass ein Fachmann die vorliegende Anwendung als zur Zeit der Anmeldung bekannt erkennen würde.

[0026] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Polymer“ auf ein Makromolekül oder eine Ansammlung von Makromolekülen, die sich nur durch die Anzahl von Wiederholungseinheiten, einschließlich einem Oligomer, Homopolymer oder Copolymer, voneinander unterscheiden.

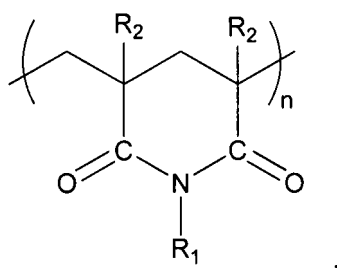
[0027] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Copolymer“ auf Polymere, die copolymerisierte Einheiten umfassen, die aus der Copolymerisation von mehr als einem Comonomer resultieren. Ein Copolymer kann hier durch seine konstituierenden Comonomere oder durch die Mengen seiner konstituierenden Comonomere, beispielsweise „ein Copolymer, das Ethylen und 18 Gewichtsprozent Acrylsäure umfasst“ usw. beschrieben werden. Eine derartige Beschreibung eines Copolymers zeigt, dass das Copolymer copolymerisierte Einheiten (in den angegebenen Mengen, wo angegeben) der angegebenen Comonomere enthält. Der Ausdruck „Terpolymer“ bezieht sich auf Polymere, die im Wesentlichen aus drei Monomeren bestehen.

[0028] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Polyoxymethylen“, als POM abgekürzt, „Polyoxymethylenpolymer“ und „Polyacetalpolymer“ auf ein oder mehrere Homopolymere, Copolymere und Mischungen derselben, die eine Wiederholungseinheit von $\text{•CH}_2\text{O•}$ aufweisen. Die endständigen Gruppen dieser Polymere werden durch Initiieren, Beenden oder Kettenübertragen von Gruppen, wie beispielsweise Wasser oder Alkoholen, oder durch chemische Reaktion wie derjenigen, die zu Ester- oder Ethergruppen, einschließlich Acetat-, Acetyl-, Methyl- und Methoxygruppen führt, abgeleitet.

[0029] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Acrylharz“ auf ein Polymer eines Acrylatesters (eines Alkylacrylats) oder eines Methacrylatesters (eines Alkylmethacrylats) oder einer Kombination dieser.

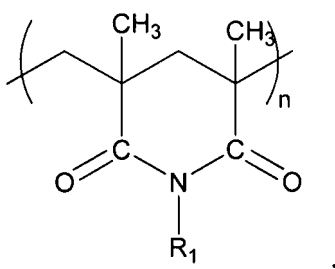
[0030] Wie hier benutzt, können die Ausdrücke „imidisiertes Acrylpolymer“, „imidisiertes Acryl“ und „Polyglutarimid“ austauschbar verwendet werden und beziehen sich auf die folgende chemische Struktur:

[0031] Struktur I: Imidisiertes Acrylat- oder Methacrylatpolymer:



wobei R_1 ein C_1 - bis C_5 -Alkyl ist und
 R_2 H oder CH_3 ist.

[0032] Struktur II: Imidisiertes Methacrylatpolymer



wobei R_1 ein C_1 - bis C_5 -Alkyl ist.

[0033] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „imidisiertes Acryl von hohem Säuregehalt [IA]“ auf ein IA, das einen Säuregewichtsprozentsatz von 5 oder mehr aufweist.

[0034] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „IA von niedrigem Säuregehalt“ auf ein IA, das einen Säuregewichtsprozentsatz von 4 oder weniger, bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent aufweist.

[0035] Wie hier benutzt, wird der Ausdruck „gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht“ mit M_w oder M_w abgekürzt. Wie hier benutzt, wird der Ausdruck „zahlendurchschnittliches Molekulargewicht“ mit M_n oder M_n abgekürzt.

[0036] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Polymerschmelzmassenfließrate“, „Schmelzfließrate“ oder „Schmelzfließindex“, als „MFR“ oder als „MFI“ abgekürzt, auf ein Maß der Leichtigkeit des Fließens einer thermoplastischen Polymerschmelze, die eine Polymerzusammensetzungsschmelze umfasst. Sie wird als Masse Polymer, in Gramm, definiert, das in zehn Minuten durch eine Kapillare eines spezifischen Durchmessers und einer spezifischen Länge durch einen Druck, der über vorgeschriebene alternative gravimetrische Gewichte bei alternativ vorgeschriebenen Temperaturen hindurchfließt. Das Verfahren ist in der Norm ASTM D1238-04c beschrieben. Die Polymerschmelzmassenfließrate wird in Einheiten von Gramm pro 10 Minuten angegeben und unter Bedingungen 190°C/2,16 kg durchgeführt, es sei denn, es wird etwas anderes angegeben.

[0037] Die Schmelzfließrate ist ein indirektes Maß des Molekulargewichts, wobei eine hohe Schmelzfließrate einem niedrigen Molekulargewicht entspricht. Gleichzeitig ist die Schmelzfließrate ein Maß der Fähigkeit des geschmolzenen Materials, unter Druck zu fließen. Die Schmelzfließrate ist zur Viskosität der Schmelze unter den Testbedingungen umgekehrt proportional, obwohl man nicht vergessen darf, dass die Viskosität bei irgendeinem derartigen Material von der aufgebrachten Kraft abhängt. Die Verhältnisse von zwei Werten der Schmelzfließrate bei einem Material unter verschiedenen gravimetrischen Gewichten werden oft als Maß der Breite der Molekulargewichtsverteilung benutzt.

[0038] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „im Wesentlichen von thermoplastischem Polyurethan frei“ auf weniger als 1 Gewichtsprozent, bevorzugt weniger als 0,5 Gewichtsprozent, thermoplastisches Polyurethan in der Zusammensetzung.

[0039] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Wärmeformbeständigkeitstemperatur“, „Wärmeverzerungstemperatur“, hier als WFB abgekürzt, auf diejenige Temperatur, bei der sich eine Polymer- oder Kunststoffprobe unter einer spezifischen Belastung verformt.

[0040] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Imidisierungsgrad“ der hier beschriebenen imidisierten Acrylharze auf die molare Menge der Estergruppen, die mit dem Amin unter Bildung des cyclischen Imidanteils reagiert wird. Dieser Ausdruck wird auch mit Bezug auf den Gewichtsprozentsatz der cyclischen Imidgruppe in dem resultierenden Copolymer benutzt.

[0041] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Kriechwiderstand“, „Kriechverformung“ und „Zeit bis zu X % Kriechdehnung“ auf dieselbe oder eine entsprechende Eigenschaft, die ein Maß der Fähigkeit eines Materials ist, dem Kriechen zu widerstehen. Spezifisch ist Kriechen diejenige Tendenz eines festen Materials, sich unter dem Einfluss von Beanspruchungen zu bewegen oder permanent zu verformen und erfolgt aufgrund von Langzeitaussetzen hohen Beanspruchungsniveaus gegenüber, die unterhalb der Streckgrenze des Materials liegen. Das Kriechen ist bei Materialien, die über lange Zeitspannen Hitze unterworfen werden und in der Nähe des Schmelzpunkts stärker, da das Kriechen immer mit der Temperatur zunimmt.

[0042] So ist der Ausdruck „Zeit bis zu X % Kriechdehnung“ ein Maß der Dauer, bis das Material eine Kriechdehnung von X %, wie beispielsweise 5 % oder 7 %, erfährt und misst so die Kriechdehnungsrate in der sekundären oder Dauerkriechstufe.

[0043] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Speichermodul E“ auf die elastische Komponente des Moduls des Materials im Gegensatz zur viskosen Komponente.

[0044] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „MPa“, „mPA“, „mPa“ auf Megapascal, einem Maß des Drucks. Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „kPa“, „kPA“, „kPa“ auf Kilopascal.

[0045] Wie hier benutzt, bezieht sich das Symbol „%“ auf Prozent.

[0046] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „Zoll“, „m“, „cm“ auf das Maß Zoll, Meter bzw. Zentimeter.

[0047] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „h“, „min“, „sec“ auf Stunde, Minute bzw. Sekunde.

[0048] Wie hier benutzt, beziehen sich die Ausdrücke „lb“, „oz“, „g“, „kg“ auf Pfund, Unze, Gramm bzw. Kilogramm.

[0049] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Tg“ auf die Glasübergangstemperatur.

[0050] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „CHN-Analysator“ auf das Instrument, das die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt und sein Name ist von den drei primären Elementen abgeleitet, die durch die Vorrichtung gemessen werden: Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N). Schwefel (S) und Sauerstoff (O) können ebenfalls gemessen werden.

[0051] Wie hier benutzt, bezieht sich der Ausdruck „Std.-Abw.“ auf Standardabweichung.

Bereiche

[0052] Jeder hier aufgeführter Bereich umfasst ausdrücklich seine Endpunkte, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben. Das Aufführen einer Menge, Konzentration oder eines anderen Werts oder Parameters als Bereich offenbart spezifisch alle Bereiche, die aus einem Paar einer oberen Bereichsgrenze und einer unteren Bereichsgrenze gebildet werden, gleichgültig, ob derartige Paare einzeln hier offenbart werden. Die hier beschriebenen Verfahren und Artikel sind nicht auf die spezifischen, beim Definieren eines Bereichs in der Beschreibung angegebenen Werte beschränkt.

Bevorzugte Varianten

[0053] Die hier gemachte Offenbarung von jeglichen Varianten mit Bezug auf Materialien, Verfahren, Schritte, Werte und/oder Bereiche usw. - ob als bevorzugte Varianten identifiziert oder nicht - von hier beschriebenen Verfahren, Zusammensetzungen und Artikeln soll spezifisch jedes Verfahren und jeden Artikel offenbaren, das/der jede Kombination derartiger Materialien, Verfahren, Schritte, Werte, Bereiche usw. einschließt. Zur fotografischen und ausreichenden Stützung der Ansprüche soll jede derartig offenbarte Kombination als eine bevorzugte Variante der hier beschriebenen Verfahren, Zusammensetzungen und Artikel angesehen werden.

Allgemeines

[0054] Es werden hier POM-Zusammensetzungen beschrieben, die imidisierte Acrylpolymeren (IA) umfassen. Ebenfalls beschrieben werden Verfahren zum Verbessern des Kriechwiderstands von POM-Zusammensetzungen von relativ hohem Gewicht, d.h. die ein Mn von 50.000 bis 250.000 aufweisen, durch Zugabe von imidisierten Acrylpolymeren von niedrigem Säuregehalt.

[0055] Diese Zusammensetzungen und Verfahren besitzen verbesserte Hitzebeständigkeitseigenschaften wie beispielsweise Wärmeformbeständigkeitstemperatur, erhöhte Vicat-Temperatur, erhöhte Steifigkeit/erhöhten Modul bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts des POM und erhöhte obere Anwendungstemperatur bei einer vorgegebenen Steifigkeit. Da das IA eine viel höhere Glasübergangstemperatur als das Polyoxymethylen aufweist, verbessert die Mischung von IA und dem Polyoxymethylen die Wärmewiderstandsfähigkeit und andere mechanische Eigenschaften der POM-Zusammensetzung wie beispielsweise Zugfestigkeit und thermoplastische Verarbeitbarkeit. Überraschenderweise werden die Nutzen

verbesserter Wärmeformbeständigkeitstemperatur und erhöhter Steifigkeit/erhöhtem Modul durch Anwendung von sehr niedrigen Niveaus von IA erreicht.

Polyoxymethylen [„POM“]

[0056] Die Polyoxymethylene in den hier beschriebenen Zusammensetzungen umfassen Homopolymere von Formaldehyd oder cyclische Oligomere von Formaldehyd, deren endständige Gruppen durch Veresterung oder Veretherung endverkappt sind, und Copolymere von Formaldehyd oder cyclische Oligomere von Formaldehyd und anderen Monomeren, die Oxyalkylengruppen mit mindestens zwei abenachbarten Kohlenstoffatomen in der Hauptkette ergeben, wobei die endständigen Gruppen der Copolymere hydroxylterminiert oder durch Veresterung oder Veretherung endverkappt sein können.

[0057] Polyoxymethylene können verzweigt oder linear sein und besitzen im Allgemeinen ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 20.000 bis 250.000 g/Mol. Das in den hier beschriebenen Zusammensetzungen nützliche POM weist ein M_n von 50.000 bis 100.000 und noch bevorzugter 50.000 bis 80.000 auf. Besonders bevorzugt sind Polyoxymethylene mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 65.000. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht (M_w) von POM, das in den Mischungen verwendet wird, kann 50.000 bis 150.000 g/Mol, bevorzugt 100.000 bis 150.000 g/Mol, betragen.

[0058] Das Molekulargewicht kann in geeigneter Weise durch Gelpermeationschromatographie in m-Cresol bei 160°C unter Anwendung eines bimodalen Säulenkits mit einer Nennporengröße von 60 bis 1000 Ångström [Å] gemessen werden.

[0059] Als Alternative zum zählendurchschnittlichen Molekulargewicht kann die Schmelzfließrate ebenfalls die hier verwendeten POMs charakterisieren. Polyoxymethylene, die in den hier beschriebenen Zusammensetzungen nützlich sind, weisen eine Schmelzfließrate von 0,1 bis 40 Gramm/10 Minuten, bestimmt gemäß ASTM-D-1238, Verfahren A, bei 190°C unter Anwendung eines Gewichts von 2,16 kg, auf. Bevorzugt weisen die POM in den hier beschriebenen Zusammensetzungen eine Schmelzfließrate von 0,5 bis 35 Gramm/10 Minuten auf. Noch bevorzugter sind die hier verwendeten POM linear, mit einer Schmelzfließrate von 1 bis 20 Gramm/10 Minuten. Besonders bevorzugt sind POM mit einer Schmelzfließrate von 1 bis 5 Gramm/10 Minuten oder von 10 bis 20 Gramm/10 Minuten.

[0060] Die POM in den hier beschriebenen Zusammensetzungen können ein Homopolymer, Copolymer oder eine Mischung davon sein. Ein POM-Homopolymer wird wegen seiner höheren Steifigkeit und Festigkeit vorgezogen. Bevorzugte Polyoxymethylen-Homopolymere umfassen diejenigen, deren endständige Hydroxylgruppen durch eine chemische Reaktion unter Bildung von Ester- oder Ethergruppen, bevorzugt Acetat- bzw. Methoxygruppen, endverkappt worden sind. Die US-Patentschrift US 2,998,409 A beschreibt ein Herstellungsverfahren für mit Acetat endverkappte POM-Homopolymere.

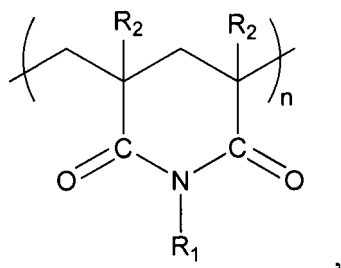
[0061] POM-Copolymere können ein oder mehrere Comonomere enthalten, die allgemein zum Herstellen von POM-Zusammensetzungen verwendet werden. Häufiger verwendete Comonomere umfassen Alkylenoxide mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und ihre cyclischen Additionsprodukte mit Formaldehyd. Die Menge an Comonomer in den hier beschriebenen Zusammensetzungen beträgt nicht mehr als 20 Gewichtsprozent, bevorzugt nicht mehr als 15 Gewichtsprozent und am bevorzugtesten etwa 2 Gewichtsprozent. Das bevorzugteste Comonomer ist Ethylenoxid.

[0062] Die hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen können diejenigen Zusatzmittel, Bestandteile und Modifizierungsmittel, von denen allgemein bekannt ist, dass sie Polyoxymethylen zugesetzt werden, beispielsweise Stabilisatoren und Antioxidationsmittel, enthalten.

Imidierte Acrylharze

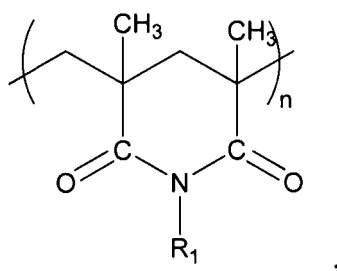
[0063] Imidierte Acrylpolymer besitzen die folgende chemische Struktur und Formel:

[0064] Struktur I: Imidiertes Acrylat- oder Methacrylatpolymer:



wobei R_1 ein C_1 - bis C_5 -Alkyl ist und R_2 H oder CH_3 ist.

[0065] Struktur 11: Imidisiertes Methacrylatpolymer



wobei R_1 ein C_1 - bis C_5 -Alkyl ist.

Siehe z.B., die US-Patentschriften US 3,284,425 A, US 4,246,374 A, US 4,518,717 A, US 4,727,117 A und US 5,110,877 A.

[0066] Insbesondere umfassen imidisierte Acrylharze cyclische Imideinheiten. Imidisierte Acrylpolymeren können durch Reagieren von Ammoniak oder einem primären Amin mit einem Acrylat- oder Methacrylatesterhomomonomer oder -copolymer, wie beispielsweise Poly(methylmethacrylat) hergestellt werden, was zu cyclischen Imidgruppen aus der Kondensation desamins mit zwei benachbarten Estergruppen am Acrylpolymer führt. Die Molmenge der Estergruppen, die mit dem Amin unter Bildung der cyclischen Imideinheit umgesetzt worden ist, wird als Imidisierungsgrad bezeichnet, was auch mit Bezug auf den Gewichtsprozentsatz der cyclischen Imidgruppe in dem resultierenden Copolymer beschrieben werden kann.

[0067] Das bevorzugte primäre Amin, das zum Behandeln des Acrylpolymeren bei der obigen Imidisierungsreaktion verwendet wird, ist Methylamin, höhere aliphatische Amine können jedoch verwendet werden. Andere Amine umfassen beispielsweise Ethylamin, Isopropylamin und Butylamin.

[0068] Das Acrylpolymer kann Poly(methylmethacrylat) oder Poly(methylacrylat), bevorzugt Poly(methylmethacrylat) sein. Andere Polymethacrylat- oder Polyacrylat-Copolymere können statt Poly(methylmethacrylat) verwendet werden, sind jedoch eventuell wegen ihrer niedrigeren Glasübergangstemperatur $[T_g]$ weniger wünschenswert. Diese Polymere können neben dem Methacrylat- oder Acrylatmonomer geringere Mengen zusätzlicher ethylenisch ungesättigter Comonomere, die mit ihnen copolymerisiert sind, aufweisen. Derartige zusätzliche Monomere können beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien und Methylvinylether sein. Werden sie zum Herstellen des imidisierten Acrylats verwendet, so enthalten Copolymere von Methylmethacrylat oder Methylacrylat und mindestens einem zusätzlichen Comonomer, das unter Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien oder Methylvinylether ausgewählt wird, bevorzugt mindestens 40 Gewichtsprozent, bevorzugt mindestens 60 Gewichtsprozent und noch bevorzugt mindestens 80 Gewichtsprozent Methacrylat- oder Acrylateinheiten.

[0069] Geeignete imidisierte Polymere umfassen imidisiertes Poly(methylmethacrylat) oder Poly(methylacrylat), imidisierte Copolymere von entweder Methylmethacrylat oder Methylacrylat und Comonomere wie beispielsweise diejenigen, die oben aufgeführt sind, wobei bevorzugt Poly(methylmethacrylat) mit Methylamin umgesetzt wird. Vom Molekulargewicht - typischerweise 100.000 bis 200.000 - und dem Imidisierungsgrad - 20 bis 60 % - der imidisierten Acrylharze in PVC-Mischungen der US-Patentschrift US 4,255,322 A abweichend, weisen die hier beschriebenen Zusammensetzungen imidisierte Acrylharze mit einem bevorzugten Molekular-

gewicht von 20.000 bis 200.000 und einen Imidisierungsgrad von 20 bis 100 %, bevorzugt 60 bis 100 %, noch bevorzugter 80 bis 100 %, am bevorzugtesten 90 bis 100 %, auf.

[0070] Die hier beschriebenen imidisierten Acrylpolymeren können je nach dem Imidisierungsgrad des Ausgangspolymers verschiedene Mengen von nicht umgewandelten Estergruppen, Carbonsäuregruppen und endverkappten Carbonsäuregruppen enthalten. Anhydrid- und Säuregruppen werden an der Polymerkette als Nebenprodukt der Imidisierung von (Meth)acrylpolymeren durch Reaktion mit Ammoniak oder primären Aminen gebildet und werden als Zwischenprodukte bei der Bildung von Imideinheiten angezeigt. Wenn der Imidisierungsgrad 95 % übersteigt und sich 100 % nähert, nimmt die Menge an Säure- und Anhydrideinheiten, die an dem resultierenden imidisierten Produkt vorliegen, ab. Wenn der Imidisierungsgrad eines hier beschriebenen imidisierten Acrylpolymeren 95 % oder weniger beträgt, ist die Menge der Säure- und Anhydridfunktionalität, die an der Polymerkette als typisches Ergebnis der Reaktion vorliegt, eventuell wegen ihrer allgemeinen negativen Wirkung auf die Eigenschaften des Polyimids unerwünscht. Beispielsweise kann die Säure- und Anhydridfunktionalität an einem hier beschriebenen imidisierten Polymer die Mischbarkeit des Polymeren mit anderen thermoplastischen Polymeren ändern.

[0071] Das Reduzieren der Anzahl von Säure- und Anhydridgruppen am imidisierten Acrylpolymer ist bekannt und z.B. in den US-Patentschriften US 4,727,117 A, US 4,954,574 A, US 5,004,777 A, US 5,110,877 A, US 5,264,483 A und US 5,548,033 A und in der US-Patentanmeldungsveröffentlichung US 2007/0055017 A1 besprochen. Die US-Patentschrift US 4,727,117 A offenbart ein Verfahren, bei dem die restlichen Säure- und Anhydridgruppen mit Mitteln behandelt werden, die dazu fähig sind, sie in Nichtsäure- oder Nichtanhydridgruppen zu verwandeln und unfähig sind, mit Imideinheiten zu reagieren. Diese Mittel umfassen Alkylierungsmittel und Veresterungsmittel wie beispielsweise Trialkylorthoformiate oder Dimethylcarbonat. Das Säureniveau, wie durch den Gewichtsprozentsatz der Säuregruppen (wie beispielsweise Methacrylsäureeinheiten), die in dem Polymer vorliegen, angezeigt wird, beträgt 0 bis 10 Gewichtsprozent und bevorzugt 0 bis 2 Gewichtsprozent.

[0072] Die Firma Rohm und Haas Company (Philadelphia, PA) hat bisher mehrere imidisierte Acrylharze, einschließlich der Sorte PARALOID® HT-510 zum Mischen mit PVC und die Sorten PARALOID® EXL-4000, einer Familie von Harzen, die eine höhere Glasübergangstemperatur (T_g) aufweisen, zum Mischen mit anderen technischen Harzen angeboten. Je nach dem Imidisierungsgrad des Ausgangsacrylpolymeren variiert die T_g des imidisierten Acrylharzes und steigt mit steigendem Imidisierungsgrad. PARALOID® HT-510 weist eine ziemlich niedrige T_g von etwa 130°C auf. Die PARALOID® EXL-4000-Familie weist angegebene T_g-Werte von 140°C bis 170°C auf. Die PARALOID®-Harze sind mit Nylon 6, Polycarbonaten, Acrylnitril-/Styrol-/Butadien- und Styrol-/Acrylnitrilharzen und Poly(ethylenterephthalat) gemischt worden, um die Wärmewiderstandsfähigkeit oder Schmelzfestigkeit der resultierenden Zusammensetzungen zu erhöhen und die optischen Eigenschaften zu verbessern oder um als Träger für Pigmente und andere Zusatzmittel zu dienen.

[0073] Die Harze der Sorte PARALOID® EXL-4000 können weniger als 1 bis 10 Prozent Carbonsäuregruppen aufweisen; einige können auch eine geringe Menge an Anhydridgruppen enthalten. Wie oben besprochen, werden Carbonsäuregruppen anscheinend während der Imidisierungsreaktion gebildet und können wahrscheinlich nicht vermieden werden. Jedoch weisen einige Qualitäten dieser Harze diese Carbonsäuregruppen im verkappten Zustand, wahrscheinlich durch Veresterung, auf.

Zusatzmittel

[0074] Die hier beschriebenen Zusammensetzungen können, neben POM und dem imidisierten Acrylpolymer, andere Zusatzmittel, Modifizierungsmittel und Bestandteile, wie sie allgemein in der Polymertechnik verwendet werden, einschließlich Stabilisatoren und Co-Stabilisatoren, wie diejenigen, die in den US-Patentschriften US 3,960,984 A, US 4,098,843 A, US 4,766,168 A, US 4,814,397 A, US 5,011,890 A und US 5,063,263 A offenbart sind, Antioxidationsmittel, Pigmente, Farbmittel, UV-Stabilisatoren, Schlagzähigkeitsverbesserer, Keimbildner, Glas, Mineralien, Gleitmittel, Fasern, Verstärkungsmittel und Füllstoffe umfassen. Einige Pigmente und Farbmittel können die Stabilität von Polyoxymethylenzusammensetzungen negativ beeinflussen, jedoch kaum eine Wirkung auf ihre physikalischen Eigenschaften ausüben. Bevorzugte Wärmestabilisatoren sind in der US-Patentschrift US 5,011,890 A beschrieben, wobei Polyacrylamid am bevorzugtesten ist.

Verfahren zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur

[0075] Erhöhen des Kriechwiderstands wirkt sich auf die Wärmeformbeständigkeitstemperaturen von Polyoxymethylen aus. Das Erhöhen des Kriechwiderstands hängt vom Zusetzen von IA von niedrigem Säure-

gehalt ab. So verbessert das Zusetzen von IA von niedrigem Säuregehalt den Kriechwiderstand UND erhöht die Wärmeformbeständigkeit.

[0076] Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur von Thermoplasten wird durch Unterwerfen eines rechteckigen Prüflings einer konstanten Last unter Aufbringen einer ständig steigenden Temperatur gemessen. Die Temperatur, bei der die Auslenkung eines Strahls, der unter Beugung belastet wird, einen vorgegebenen Wert erreicht, wird Wärmeformbeständigkeitstemperatur (WFB) genannt. Die eigentlichen Belastungen, die die Probe unter diesen Testbedingungen erfährt, betragen typischerweise weniger als 1 % und besitzen eine Biegeatur. Steigerungen der Wärmeformbeständigkeitstemperatur entsprechen verbesserter Steifigkeitsretention mit der Temperatur der Zusammensetzung.

[0077] Das Verbessern der Steifigkeit erfordert auch das Verbessern des Kriechwiderstands der POM-Zusammensetzungen. So ist es die Verbesserung der Steifigkeit der POM-Zusammensetzung, während sie einer ständig steigenden Temperatur unterworfen wird, die sowohl zu einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur als auch Verbesserung des Kriechwiderstands führt.

[0078] Die unten veranschaulichten Zeitstandmessungen wurden bei hohen Temperaturen und Belastungen, 90°C und 25 MPa, durchgeführt. Das Reduzieren der Verformung unter diesen Bedingungen entspricht einer besseren Retention der Steifigkeit, die ähnlich derjenigen ist, die während des Messens der Wärmeformbeständigkeitstemperatur beobachtet wird.

[0079] Jedoch wurde im Gegensatz zur WFB-Messung der Kriechwiderstand hier im anspruchsvolleren Zugmodus gemessen, wobei der gesamte Querschnitt der Probe derselben Belastung ausgesetzt wurde. Außerdem wurden die Tests durchgeführt, bis die gesamte kumulierte Dehnbeanspruchung mindestens 7 % erreichte. Dies ist eine viel stärkere Beanspruchung als diejenige, die typischerweise bei WFB-Tests beobachtet wird. So spiegeln die Kriechwiderstandsmessungen hier einen stringenteren Test der Steifigkeitsretention wieder und führen daher stärker zu einer Erhöhung der WFB bei den hier beschriebenen Zusammensetzungen.

[0080] Die Verfahren zum Erhöhen der Wärmeformbeständigkeit, die hier beschrieben sind, umfassen den Schritt des Schmelzmischens von

- (a) 1 bis 8 Gewichtsprozent eines imidisierten Acrylharzes, das ein Säureniveau und einen Imidisierungsgrad aufweist und durch Behandeln eines Acrylpolymer mit einem Monoalkylamin, das eine Monoalkylgruppe aufweist, erhalten wird;
- (b) 92 bis 99 Gewichtsprozent Polyoxymethylen mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 50.000 bis 250.000 g/Mol und
- (c) wahlweise einem oder mehreren Zusatzmitteln,

um zu einer schmelzgemischten Zusammensetzung zu führen, wobei:

- der Gewichtsprozentsatz von (a) und (b) jeweils auf dem kombinierten Gewicht von (a) und (b) basiert, die Monoalkylgruppe ein bis fünf Kohlenstoffatome aufweist,
- der Imidisierungsgrad 20 % bis 100 % beträgt,
- das Säureniveau 0 bis 2 Gewichtsprozent, auf das imidisierte Acrylharz bezogen, beträgt; und
- die Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung der schmelzgemischten Zusammensetzung, wie durch ISO899-1 bestimmt, 200 % oder mehr als diejenige derselben Zusammensetzung, der (a) fehlt, beträgt.

[0081] Zusätzlich zum Aufweisen einer Zeit bis zu 5 % Kriechen, wie im vorhergehenden Abschnitt aufgeführt, können diese Verfahren auch eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur, ISO-75 1/-2 entsprechend bestimmt, von 20 % oder mehr als derjenigen derselben Zusammensetzung, der (a) fehlt, aufweisen. Außerdem kann bei jedem der hier beschriebenen Verfahren das imidisierte Acrylharz cyclische Imideinheiten umfassen und/oder in der schmelzgemischten Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent vorliegen.

[0082] Außerdem kann bei jedem der hier beschriebenen Verfahren das imidisierte Acrylharz durch Methyamin-Behandlung eines Acrylpolymer erhalten werden, das aus der Gruppe ausgewählt wird bestehend aus:

Poly(methylmethacrylat); Poly(methylacrylat); einem Copolymer von Methylacrylat und mindestens einem zusätzlichen Comonomer ausgewählt unter Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien oder Methylvinylether; und einem Copolymer von Methylmethacrylat und mindestens einem zusätzlichen Comonomer ausgewählt unter Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien oder Methylvinylether. Bei diesen Verfahren kann das bevorzugte Acrylpolymer Poly(methylmethacrylat) sein und/oder das imidisierte Acrylharz kann durch Behandeln mit von Poly(methylmethacrylat) mit Methylamin erhalten werden.

[0083] Des Weiteren weist bei jedem dieser hier beschriebenen Vorgänge das Polyoxymethylen ein zahlen-durchschnittliches Molekulargewicht von 50.000 bis 80.000 g/Mol auf und kann aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Homopolymer, Copolymer und Mischungen derselben. Außerdem kann bei jedem dieser hier beschriebenen Vorgänge der Imidisierungsgrad im Bereich von 60 % bis 100 %, bevorzugt 80 bis 100 % und noch bevorzugter 90 bis 100 % liegen.

Herstellen der hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen

[0084] Die hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen werden bevorzugt durch Taumeln oder Zusammenmischen von Granulat oder ähnlichem der einzelnen Komponenten hergestellt. Gleichgültig, auf welche Weise die einzelnen Komponenten gemischt worden sind, so sollten sie durch irgendeine Mischvorrichtung schmelzgemischt werden, die in der Lage ist, eine hohe Scherrate in einem Bereich von Temperaturen zu entwickeln, die sowohl über den Erweichungspunkten als auch unter den Punkten des Stattfindens eines signifikanten Abbaus der Polymermischungskomponenten liegen. Beispiele derartiger Vorrichtungen umfassen Kautschukmühlen, Innenmischer wie beispielsweise „Banbury“- und „Brabander“-Mischvorrichtungen, Einfach- oder Doppelschaufel-Innenmischer mit einem extern oder durch Reibung erhitzten Hohlraum, „Ko-Knetmaschinen“, Mehrfachzylindermischer wie beispielsweise „Farrell-Dauermischer“, Spritzgießmaschinen und sowohl Einschnellen- als auch Doppelschnellenextruder, die entweder ko-rotieren oder gegenrotieren. Diese Vorrichtungen können als solche oder in Kombination mit Statikmischern, Mischtorpedos und/oder verschiedenen Vorrichtungen zum Erhöhen des Innendrucks und/oder der Mischintensität, wie für diesen Zwecke konstruierten Ventilen, Schleusen oder Schnecken, verwendet werden.

[0085] Es wird vorgezogen, eine kontinuierliche Mischvorrichtung zum Erreichen von innigem Mischen der Mischungskomponenten mit höchster Effizienz, Konsistenz und Gleichförmigkeit zu verwenden. Extruder sind am bequemsten einzusetzen wegen ihrer hohen Durchflussleistung, möglicherweise modularen Konstruktion und Leichtigkeit des Zusammenbauens, der Wahl vieler Mischschnecken und der Einfachheit der Regulierung und Aufrechterhaltung der Prozesstemperaturen. Doppelschnellenextruder, insbesondere diejenigen, in die Hochintensitätsmischabschnitte, wie beispielsweise Umkehrgewindesteigungselemente und Knetelemente integriert sind, werden besonders bevorzugt.

Artikel, die die hier beschriebenen POM Zusammensetzungen umfassen

[0086] Geformte Artikel, die die hier beschrieben POM-Zusammensetzungen umfassen, können durch jede von mehreren üblichen Methoden, einschließlich Formpressen, Spritzgießen, Extrusion, Blasformen, Schmelzspinnen, Filmbilden, einschließlich Gießfilm- oder Blasfilmtechniken, und Thermoformen hergestellt werden. Spritzgießen ist besonders nützlich. Beispiele von gestalteten Artikeln umfassen Platten, Profile, Stangenwaren, Folien, Filamente, Fasern, Riemen, Bänder, Röhren, Rohre und Artikel komplizierter Gestalt wie Maschinen- oder Motorenteile. Derartige geformte Artikel können durch Orientieren, Strecken, Beschichten, Glühen, Bestreichen, Laminieren und Plattieren nach anfänglicher Formgebung behandelt werden. Weil die Mischungen thermoplastisch sind, können Artikel gemahlen und erneut geformt werden.

[0087] Da die hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen eine erhöhte obere Anwendungstemperatur aufweisen und Kriechen ohne Absacken bei höheren Temperaturen im Vergleich mit reinem POM widerstehen können, können sie zum Herstellen von Teilen wie beispielsweise Getrieben, insbesondere für Fahrzeuganwendungen, wo die Getriebe regelmäßig hoher Temperatur ausgesetzt werden, elektronischen Vorrichtungen und für diejenigen Anwendungen, wo eine hohe Duktilitätsretention und gute Wärmestabilität wünschenswert sind, eingesetzt werden. Andere besonders nützliche Anwendungen umfassen Teile für Fördersysteme, mit denen Nahrungsmittel, umwickelte oder nicht umwickelte konsumierbare Produkte, Nutrazeutika, Pharmazeutika usw. gehandhabt werden.

BEISPIELE

[0088] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die hier beschriebenen und in den Ansprüchen aufgeführten Zusammensetzungen noch weiter.

MATERIALIEN

[0089] POM-500: ein nicht schlagzähmodifiziertes Allzweck-POM-Harz mit einem Mn von etwa 30.000 und einer Schmelzfließrate von 15 g/10 Minuten, bei 190°C mithilfe eines Gewichts von 2,16 kg gemessen, von DuPont unter der Handelsbezeichnung DELRIN® 500P erhältlich.

[0090] POM-100: ein nicht schlagzähmodifiziertes Allzweck-POM-Harz mit einem Mn von etwa 65.000 und einer Schmelzfließrate von 2,5 g/10 Minuten, bei 190°C mithilfe eines Gewichts von 2,16 kg gemessen, von DuPont unter der Handelsbezeichnung DELRIN® 100P erhältlich.

[0091] Plexiglas® V920: ein PMMA-Acrylharz mit einer Schmelzfließrate von 8,0 g/10 min, ASTM D1238 gemäß bei 230°C mit einem Gewicht von 3,8 kg gemessen.

[0092] Ultraform® E3320: Terpolymerpolyacetal, von BASF erhältlich.

[0093] Denka Bornitrid SP-3: aus feinen Teilchen bestehendes Bornitrid, das von Denki Kagaku Kogyo erhältlich ist.

[0094] Irganox® 1098: sterisch gehindertes, phenolisches Antioxidationsmittel mit einem Molekulargewicht von 637 g/Mol, von Ciba erhältlich.

[0095] Allantoin: das die Formel $C_4H_6N_4O_3$ aufweist, von International Specialty Products, Wayne, NJ erhältlich.

APPARATUREN

[0096] Extruder zum Compoundieren: ko-rotierender Doppelschneckenextruder von 30 mm mit Misch- und Schmelzzonen, mit einer 2-Loch-Strangdüse von 0,187 Zoll Durchmesser ausgestattet, von Coperion Corporation, Ramsey, NJ, USA, erhältlich.

[0097] Spritzgießen: Schneckenkolbeninjektionseinheit von 6 Unzen, von Nissei Corporation, Japan, erhältlich.

TESTVERFAHREN

BEZÜGLICH DER IMIDISIERTEN ACRYL- [IA-] POLYMERE

[0098] Es wurden zwei Typen von IA-Polymeren bei der Studie verwendet, die beide im „Labormaßstab“ hergestellt worden waren: IA von „hohem Säuregehalt“ und IA von „niedrigem Säuregehalt“. Wie hier benutzt, weist IA von hohem Säuregehalt einen Säuregewichtsprozentsatz von 5 oder mehr auf und ein IA von niedrigem Säuregehalt weist einen Säuregewichtsprozentsatz von 4 oder weniger, bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent auf. Die folgenden Vorgehensweisen wurden zum Herstellen der IA benutzt:

[0099] Ein Einschneckenextruder von 25 mm Durchmesser wurde zum Schmelzen und Dosieren des Ausgangsharzes in die Röhre einer 15 Meter langen Edelstahlübertragungsstrecke von 12,5 mm verwendet. Ein Polymerventil am Ende der Übertragungsstrecke wurde zum Regulieren des Drucks in der Übertragungsstrecke benutzt. Stromabwärts vom Polymerventil befand sich Doppelschneckenextruder von 25 mm mit zwei Vakuumbelüftungsauslässen, die zum Entfernen von überschüssigem Amin und Reaktionsnebenprodukten vor dem Pumpen des Polymers durch eine Strangdüse und Schneiden des Strangs in Granulat benutzt wurden. Die Aminquelle wurde in die Polymerschmelze am Anfang der Übertragungsstrecke unter Anwendung eines Doppelspritzpumpensystems injiziert. Nach Herstellen eines IA und Entfernen der flüchtigen Substanzen im Doppelschneckenextruder enthielt das IA-Produkt Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen und etwas unreaktierte Ester zusätzlich zu den Imidgruppen. Das anfänglich hergestellte IA kann typischerweise 5 oder mehr Gewichtsprozent Säuregruppen enthalten. Varianten von IA mit „niedrigem Säuregehalt“ werden durch

Einführen des ursprünglich hergestellten IA ein zweites Mal zurück in einen Extruder und Hinzugeben von Dimethylcarbonat zum Verestern der Säuregruppen an der Polymerkette hergestellt.

[0100] Die IA-Proben wurden durch Reagieren von Plexiglas® V920 mit Monomethylamin unter Anwendung einer Schneckengeschwindigkeit des Einschnuckenextruders von 50 Umdrehungen pro Minute [UpM] hergestellt, die schätzungsweise einer PMMA-Harz-Speiserate von 97 g/Minute und einer Monomethylamininjektionsrate von 43 ml/Minute entsprach. Der Öltemperatursollwert für den Mantel um die Übertragungsstrecke betrug 280°C, die Polymerschmelztemperatur-Ablesewerte betrugen 260°C. Der Druck am Auslass des Polymerventils wurde auf 800 auf 900 psig (5,5 bis 6,2 mPa) eingestellt. Der Methylamininjektionsdruck wurde als 900 bis 1200 psig (6,2 bis 8,3 mPa) aufgezeichnet. Im Doppelschnuckenextruder wurde das Vakuum an den Entlüftungsauslässen als 17 Zoll Hg oder 58 kPa aufgezeichnet. Die Schmelztemperatur des Polymers, die an der Granulierdüse des Doppelschnuckenextruders aufgezeichnet wurde, betrug 245°C. Durch DSC und Stickstoffanalyse wurde bestimmt, dass die Tg 163°C und der Stickstoffgehalt 7,5 Gewichtsprozent betrugen. Mehrere kleine Chargen, die unter denselben Nennbedingungen behandelt wurden, wurden zusammengemischt, um IA von hohem Säuregehalt, wie beispielsweise IA-HA-1, bereitzustellen.

[0101] IA von niedrigem Säuregehalt (wie beispielsweise IA-LA-1) wurden durch erneutes Extrudieren des getrockneten Materials von hohem Säuregehalt (über Nacht bei einem Sollwert von 100°C in einem Trocknungsmittel-Trichtertrockner getrocknet), das unter den oben beschriebenen Nennbedingungen hergestellt worden war, und Behandeln mit Dimethylcarbonat hergestellt. Die Einschnuckenextruder-Schneckengeschwindigkeit betrug 74 UpM, was als einer Speiserate von etwa 140 g/min entsprechend eingeschätzt wurde. Die Spritzpumpe wurde mit Dimethylcarbonat gefüllt und in die Übertragungsstrecke mit einer Rate von 14 ml/min zum Reduzieren der Menge an in dem Polymer vorliegender Säure injiziert. Der Sollwert der Ölheizungs Vorrichtung, die das Öl erhitzt, das die Übertragungsstrecke umhüllt, wurde auf 280°C eingestellt. Der Entladungsdruck am Ende der Übertragungsstrecke wurde auf 250 bis 440 psig (1,7 bis 3 mPa) eingestellt. Der Spritzpumpeninjektionsdruck betrug 640 bis 880 psig (4,4 bis 6 mPa). Die Schmelztemperatur des Polymers von hohem Säuregehalt, die am Adapter zwischen dem Einschnuckenextruder und der Übertragungsstrecke verzeichnet wurde, betrug 270°C. Die Schmelztemperatur des IA von niedrigem Säuregehalt an der Granulierdüse des Doppelschnuckenextruders betrug 235 bis 265°C. Durch DSC und Stickstoffanalyse wurde bestimmt, dass die Tg des Materials von niedrigem Säuregehalt 151°C und der Stickstoffgehalt 7,5 Gewichtsprozent betrug. Mehrere kleine Chargen wurden zusammengemischt, um IA von niedrigem Säuregehalt bereitzustellen.

[0102] Die gesamten Mischungen der kleinen Chargen von imidisierten Acrylen wurden erneut analysiert, wobei die Ergebnisse unten in Tabelle A zusammengefasst sind.

[0103] Die Stickstoffzahl als Gewichtsprozentsatz von Stickstoff der IA-Polymere wurde durch ein Standardverbrennungsverfahren unter Anwendung eines CHN-Analysators, Modell Carlo Erba 1108, bestimmt. Der Prozentsatz (auf das Gewicht bezogen) der Imidisierung des Polymers wurde auf der Basis der Stickstoffzahl errechnet. Die Stickstoffzahl eines 100 % imidisierten PMMA-Harzes, das unter Anwendung von Monomethylamin hergestellt wird, beträgt 8,4. Mit steigendem Molekulargewicht der Aminquelle fällt die Stickstoffzahl für 100 %-ige Imidisierung ab.

[0104] Der Gewichtsprozentsatz an Methacrylsäure in den IA-Polymeren wurde durch Titrieren und Berechnen der Menge an Methacrylsäure aus der molaren Menge neutralisierter Säure bestimmt. Der Gewichtsprozentsatz von Estergruppen kann durch Abziehen des Imidgewichtsprozentsatzes und des Säuregewichtsprozentsatzes von 100 errechnet werden. Es wurde angenommen, dass die Menge an Anhydrid vernachlässigbar gering war, da durch IR kein Anhydrid erfasst werden konnte.

[0105] Die Glasübergangstemperaturen [„Tg“] der IA-Polymere wurden durch Differential-Scanning-Kalorimetrie [„DSC“] ASTM D3418 (0-200°C) entsprechend mit Äquilibrieren bei 0°C, Erhitzen auf 200°C, Abkühlen auf 0°C und erneutes Erhitzen auf 200°C mit 10°C/min bestimmt, wobei die Tg während des zweiten Erhitzens aufgezeichnet wurde.

Tabelle A

	Stickstoffzahl	% Imid	% Säure	Tg(°C)
IA-HA-1	8,0	93	6,92	168
IA-LA-1	7,8	93	0,5	155
IA-HA-2	7,5	90	5,6	162
IA-LA-2	7,7 - 7,8	92	0,38	152
IA-LA-3	7,5	89	0,17	150

[0106] Alle Komponenten der verschiedenen unten aufgeführten Proben wurden anfänglich in den erforderlichen Verhältnissen trockengemischt und dann in einen Doppelschneckenextruder eingespeist, um eine homogen schmelzgemischte Probe zu erreichen. Spezifisch wurden die IA-Proben einzeln in entweder POM-500 oder POM-100 durch Schmelzmischen in einem Coperion-Doppelschneckenextruder von 18 mm eingearbeitet. Die IA- und die POM-Bestandteile wurden unter Anwendung von zwei getrennten Beschickern hinten in den Extruder eingespeist. Das IA-Granulat wurde vor dem Mischen fünf Stunden lang bei 100°C getrocknet. Die relativ starke Schneckenkonstruktion wurde benutzt, um die erwünschte Menge an Scherspannung und Mischen bereitzustellen. Nach Austreten aus der Extruderdüse wurde der zum Vorschein kommende Strang in einem Wasserbad abgeschreckt und dann in Granulat von 3 mm Länge mit einer herkömmlichen Strangschneidevorrichtung geschnitten. Das Granulat wurde dann über Nacht bei 80°C getrocknet, gefolgt vom Spritzgießen unter Bildung von Teststangen in einer Arburg-Spritzgießmaschine von 1,5 Unzen.

[0107] Die Compoundier- und Spritzgießvorgänge erfolgten reibungslos ohne Probleme, mit der Ausnahme, dass Teststangen, die aus den reinen IA-Polymeren hergestellt wurden, sehr spröde waren.

[0108] Mechanische und Wärmetests wurden unter Anwendung von ASTM-Testmethoden durchgeführt. Der Biegemodul wurde ASTM D-790 entsprechend bestimmt. Die Izod-Kerbschlagzähigkeit wurde ASTM D-256 entsprechend bestimmt. Die Charpy-Schlagzähigkeit wurde ISO179 entsprechend bei 23°C bestimmt. Die Vicat-Temperatur wurde ASTM D1525 entsprechend mit einer Temperaturerhöhungsrate von 2,0°C/Minute, einer Kraft von 10 Newton und einer Penetration von 1 mm bestimmt. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (WFB) wurde in jedem Fall bei 264 psi (1,8 MPa) ASTM D-648 entsprechend bestimmt. Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden durchgeführt, um die Modulerhöhung bei erhöhter Temperatur und die obere Anwendungstemperaturerhöhung bei konstanter Steifigkeit zu beurteilen.

[0109] Tabelle 1 zeigt die Wärmeformbeständigkeitstemperatur für Mischungen von POM-500 und IA von hohem Säuregehalt und niederem Säuregehalt.

Tabelle 1

	POM-500	IA			
Beispiel	(Gew.-%)	(Gew.-%)	WFB (°C)	Std.-Abw.	WFB-Änderung (°C)
C1	100	--(0)	99	1	0
C2	95	IA-HA-1 (5)	97,8		-1,2
1	95	IA-LA-1 (5)	101,8		+2,8

[0110] Bei 5 Gewichtsprozent IA-HA-1 (hoher Säuregehalt) in POM-500 (Vergleichsbeispiel C2) nahm die WFB etwas im Vergleich mit reinem POM-500 ab. Bei IA-LA-1 von niedrigem Säuregehalt stieg die WFB an, aber nur leicht.

[0111] Tabelle 2 zeigt die Wärmeformbeständigkeitstemperatur für verschiedene POM-100 Mischungen und verschiedene IA. Da IA-LA-1 sehr spröde ist, konnten Testtafeln für das WFB-Testen nicht hergestellt werden und die WFB von IA-LA-1 wurde aufgrund seiner Tg schätzungsweise bestimmt.

Tabelle 2

Beispiel	IA	Gew-%	°C	WFB		
				Std. Abw.	Erhöhung (°C)	Erhöhung (%)
C3		0	97,6	1	NA	NA
			(Durchschnitt von 4 Proben)			
			145-150			
C4	IA-LA-1	100	(Schätzung)		NA	NA
2	IA-LA-1	1,25	105,7	0,6	8	8
3	IA-LA-1	2,5	123,7	0,6	26	27
4	IA-LA-1	3,75	116,3	1,5	19	19
5	IA-LA-1	5	128,3	3,5	31	31
6	IA-LA-1	6,25	124	1	26	27
7	IA-LA-1	7,5	123,7	1,5	26	27
C5	IA-HA-2	5	101,5		4	4
8	IA-LA-2	5	126		28,4	29
9	IA-LA-3	5	120		22,4	23
C6	IA-LA-3	10	123,3		25,7	26
C7	IA-LA-3	15	123		25,4	26
C8	IA-LA-3	20	124		26,4	27
C9	IA-LA-3	25	123		25,4	26
C10	IA-LA-3	40	124,5		28,4	29

[0112] Die WFB von mit 5 Gewichtsprozent des IA-HA-2 von hohem Säuregehalt modifiziertem POM-100 zeigte nur eine geringe Verbesserung (Vergleichsbeispiel C5 im Vergleich mit Vergleichsbeispiel C3) auf. Jedoch stieg bei den Beispielen von IA-LA-1 mit niedrigem Säuregehalt bei bis zu etwa 5 Gewichtsprozent die WFB signifikant. Bei einer Beladung mit IA von niedrigem Säuregehalt von 1 bis 8 Gewichtsprozent, auf die Kombination von POM und IA bezogen, stieg die WFB von 5 % auf 35 %, im Vergleich mit den reinen POM-Zusammensetzungen.

[0113] Wie in Tabelle 2 zusammengefasst, erhöhte das Einmischen von nur 2,5 Gewichtsprozent bzw. 5 Gewichtsprozent IA von niedrigem Säuregehalt die WFB von 97,6°C bei der Kontrollprobe auf 124°C bzw. 128°C, was eine Erhöhung von 26°C bzw. 31°C, oder 27 % bzw. 31 % bedeutet. Beispiele von bis zu 8 Gewichtsprozent IA von niedrigem Säuregehalt zeigten keine zusätzliche Verbesserung auf.

[0114] Eine ähnliche Erhöhung der WFB wurde beobachtet, als IA-LA-2 in einer Menge von 5 Gewichtsprozent verwendet wurde. Eine Reihe von Proben, bei denen IA-LA-3 verwendet wurde, zeigten, dass eine maximale Erhöhung der WFB bei einer Beladung von 5 bis 10 Gewichtsprozent IA erreicht wurde. Die WFB von Proben mit Mengen von 10 bis 14 Gewichtsprozent IA-LA-3 war im Wesentlichen dieselbe (Vergleichsbeispiele C6 bis C10). Der Gewichtsprozentsatz von Imid in IA-LA-3 war geringer als in IA-LA-1 und seine Tg war ebenfalls geringer. Ohne durch irgendeine spezifische Theorie gebunden zu sein, können diese Faktoren für die geringere WFB, die bei einer Beladung von 5 Gewichtsprozent IA-LA-3 beobachtet wurde, verantwortlich sein.

[0115] Im Allgemeinen zeigen die Ergebnisse in Tabelle 2 eine außergewöhnliche und überraschende Verbesserung der Hitzebeständigkeit der hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen wegen der Integration von nur einer geringen Menge IA, insbesondere IA von niedrigem Säuregehalt. Obwohl die WFB bei IA-Beladungen von 1 bis 40 Gewichtsprozent steigt, ist die Wirkung bei Beladungen von 1 bis 8 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 5 Gewichtsprozent, am offensichtlichsten. Die Erhöhung der WFB, die durch Hinzusetzen von 8 bis 40 Gewichtsprozent IA erreicht wird, war nicht besonders signifikant. Bei mehr als 40 Gewichtsprozent IA und insbesondere 50 bis 100 Gewichtsprozent IA ändert sich die kontinuierliche Phase in der Mischung wahrscheinlich von POM zu IA, was wiederum die Haupteigenschaften der Mischung ändert. Spezifisch neigt

die WFB dazu, wenn die Mischung stärker zu IA wird, wiederum bis zur WFB von reinem IA zuzunehmen. IA-Proben mit Säureniveaus von mehr als 2 Gewichtsprozent zeigten eine viel geringere WFB-Erhöhung als bei einem Niveau von 5 Gewichtsprozent.

[0116] Ein Vergleich der Beispiele 1 und 5 zeigt, dass das Zusetzen von IA von niedrigem Säuregehalt zu niedermolekularem POM-500 nicht zu einer so starken Verbesserung führte als wenn ein ähnliches IA von niedrigem Säuregehalt hochmolekularem POM-100 zugegeben worden ist.

[0117] Die Steifigkeit von POM-100 steigt ebenfalls bei Zugabe von 1 Gewichtsprozent bis 8 Gewichtsprozent. Die Tabellen 3 und 4 zeigen, dass für den Bereich von 2,5 bis 7,5 Gewichtsprozent IA sowohl der Biegemodul (unter starker Dehnbeanspruchung) als auch der Sekantenmodul (unter geringer Dehnbeanspruchung) bei Raumtemperatur um etwa 30 Prozent stiegen. Bei mehr als 8 Gewichtsprozent bis 40 Gewichtsprozent IA erfolgte kaum eine zusätzliche Verbesserung des Biegemoduls.

Tabelle 3

IA-Beladung			Biegemodul bei 23°C			Dehnbeanspruchung bei 5 %		
			Erhöhung			Erhöhung		
IA	(Gew.-%)		MPa	Std. Abw.	(%)	MPa	Std. Abw.	(%)
C3	-	0	2829	203,1	NA	92,6	3,8	NA
2	IA-LA-1	1,25	3473	67,3	23	112,4	1,19	21
3	IA-LA-1	2,5	3637	83,2	29	119,0	1,51	29
4	IA-LA-1	3,75	3643	84,1	29	120,6	1,57	30
5	IA-LA-1	5	3689	98,6	30	122,6	1,96	32
6	IA-LA-1	6,25	3689	77,9	30	122,8	1,54	33
7	IA-LA-1	7,5	3782	67,2	34	125,2	0,98	35
C8	IA-LA-3	20	3728	98,1	32			
C10	IA-LA-3	40	3967	98,3	40			

Tabelle 4

IA-Beladung			Sekantenmodul bei 23°C		Erhöhung
IA	(Gew.-%)		MPa	Std. Abw.	(%)
C3	--	0	3135	61	NA
2	IA-LA-1	1,25	3376	75	8
3	IA-LA-1	2,5	3477	152	11
4	IA-LA-1	3,75	3542	66	13
5	IA-LA-1	5	3593	192	15
6	IA-LA-1	6,25	3687	189	18
7	IA-LA-1	7,5	3823	104	22

[0118] Das Zusetzen des IA hatte keine negative Wirkung auf die Zugfestigkeit. Im Gegenteil, Tabelle 5 zeigt, dass die Zugfestigkeit bei bis zu 5 Gewichtsprozent IA leicht anstieg. Obwohl die Tabelle 5 ein niedriges Niveau an Dehnungsreduktion zeigt, weisen die Ergebnisse daraufhin, dass bei den Proben immer noch eine ziemlich gute Duktilität beibehalten werden kann, um die Endanwendungserfordernisse zu erfüllen. Insbesondere wiesen Proben mit 20 Gewichtsprozent IA oder mehr keine Nachgiebigkeit bei diesen Zugprüfungen bei signifikant reduzierter Dehnbeanspruchung bei Bruch auf.

Tabelle 5

	IA-Beladung		Zugfestigkeit bei der Streckgrenze		Bruchfestigkeit		Dehnbeanspruchung bei Bruch	
	IA	(Gew.-%)	MPa	Std. Abw.	MPa	Std. Abw.	%	Std. Abw.
C3	--	0	67,7	0,4	70,9	1,4	35,7	4,0
2	IA-LA-1	1,25	76,1	0,5	70,9	0,9	36,8	4,0
3	IA-LA-1	2,5	77	0,4	71,1	0,5	31,8	2,7
4	IA-LA-1	3,75	78,1	0,6	72,1	1,5	33,1	5,6
5	IA-LA-1	5	78,1	0,5	73,3	1,7	27,6	5,0
6	IA-LA-1	6,25	77,8	0,4	72,2	1,4	31,6	4,8
7	IA-LA-1	7,5	77,7	0,4	72,4	0,6	27,5	2,1
C8	IA-LA-3	20	70,74*	0,76	70,74	0,76	3,17	0,08
C10	IA-LA-3	40	55,88*	1,52	55,88	1,52	1,69	0,12

*Zugfestigkeit bei Bruch (kein Nachgeben beobachtet)

[0119] Die Ergebnisse von dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) zeigten signifikante Erhöhungen des Speichermoduls (Steifigkeit). Der Speichermodul E' stellt die elastische Komponente des Moduls des Materials im Gegensatz zu der viskosen Komponente dar. Tabelle 6 zeigt, dass das Beispiel 5 für den Bereich der Temperaturen 70°C, 80°C, 90°C und 100°C und bei 5 Gewichtsprozent IA einen Erhöhungsbereich des Speichermoduls von 24 Prozent auf 34 Prozent desjenigen der Kontrolle bei denselben Testtemperaturen aufwies. Die Proben, die einen Bereich von 5 bis 8 Gewichtsprozent IA aufwiesen, zeigten wenig zusätzliche Verbesserung auf.

Tabelle 6

Beispiel	IA-Beladung (Gew.-%)	bei 70°C	bei 80°C	bei 90°C	bei 100°C
C3	0	1732	1502	1310	1136
2	1,25	1960	1721	1518	1334
3	2,5	2031	1791	1586	1399
4	3,75	2046	1815	1614	1428
5	5	2150	1918	1713	1526
6	6,25	2185	1948	1745	1563
7	7,5	2173	1952	1758	1578

[0120] Die Tabelle 7 zeigt, dass für mit IA modifizierte Mischungen im Vergleich mit glasverstärktem POM-100 (C11): (1) der Dehnungsprozentsatz beibehalten wurde und (2) die Reduktion der Charpy-Schlagzähigkeit geringer war.

Tabelle 7

Beispiel	IA-Beladung (Gew.-%)	Dehnung %	Charpy-Schlagzähigkeit (kJ/m ²)
C3	0	35,7	14,0
2	1,25	36,8	
3	2,5	33,1	6,6
4	3,75	31,8	
5	5	27,6	6,0

Beispiel	IA-Beladung (Gew.-%)	Dehnung %	Charpy-Schlagzähigkeit (kJ/m ²)
6	6,25	31,6	
7	7,5	27,5	
C11	10 Gew.-% Glasfaser	4	5

[0121] Die Tabelle 8 zeigt, dass bei einem bei 90°C 60 Minuten lang mit einer Kraft von 2 MPa durchgeführten Langzeit-Hochtemperaturkriechtest POM-Zusammensetzungen, die mit 2,5 bzw. 5 Gewichtsprozent IA modifizierten POM-100 umfassten, eine Reduktion des Kriechens von etwa 20 Gewichtsprozent im Vergleich mit unmodifiziertem POM erfuhren.

Tabelle 8

Beispiel	IA-Beladung (Gewichtsprozent)	Kriechkonformität (1/MPa)
C3	0	$3,26 \times 10^{-3}$
3	2,5	$2,64 \times 10^{-3}$
5	5	$2,6 \times 10^{-3}$

[0122] Die Tabelle 9 zeigt, dass die thermogravimetrische Analyse „TGA“ an Testproben zeigte, dass das Integrieren von IA in hier beschriebene POM-Zusammensetzungen zu einer verbesserten Wärmebeständigkeit derselben führte. Geformte Testprobestangen wurden in einer Stickstoffatmosphäre von 30 auf 230°C mit 10°C/Minute erhitzt, gefolgt von 60 Minuten langem Halten bei 230°C. Infrarot-Spektroskopie wurde zum Erfassen der entwickelten Gase während der Temperaturerhöhung verwendet. Abgegasenes Material wurde aufgefangen und bezüglich der Entwicklung von Formaldehyd während der gesamten Erhitzungsperiode analysiert. Tabelle 9 zeigt TGA-Ergebnisse von geringerem Gesamtgewichtverlust und geringerer Formaldehydentwicklung bei den Proben im Vergleich mit reinem POM.

Tabelle 9

Beispiel	IA-Beladung (Gew.-%)	Entwickeltes Formaldehyd (mg/g der Probe)	Gesamtgewichtverlust (%)
C3	0	73,8	6,1
3	2,5	33,1	3,6
5	5	20,1	2,2

[0123] Die Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse des Testens bezüglich der Verbesserung des Kriechwiderstands von zusätzlichen hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen. Kriechwiderstand ist ein Ausdruck, der der Zeit bis zu X-% Kriechdehnung entspricht. Alle Komponenten der Proben in Tabelle 10 wurden zu Beginn in den erforderlichen Verhältnissen trockengemischt und dann in einen Doppelschneckenextruder eingespeist, um eine homogen schmelzgemischte Probe zu erreichen. Eine Zylindertemperatur von 200°C bis 210°C und eine Durchflussleistung von 30 Pfund/h bei 150 UpM wurde zum Compoundieren der Zusammensetzung angewendet. Das so gebildete geschmolzene Extrudat wurde in einem Wasserbad bei 25°C abgeschreckt und zu zylindrischem Granulat von etwa 0,25 Zoll [1 cm] Länge und einem Durchmesser von 0,125 Zoll [0,5 cm] granuliert. Das Granulat wurde dann 4 h lang bei 80°C unter Vakuum getrocknet.

[0124] Nach dem Trocknen wurde das Granulat in die Spritzgießeinheit eingespeist, deren Zylinder auf 200°C bis 210°C erhitzt worden waren. Die Form wurde auf 90°C erhitzt. Eine Einsatzform in der in ISO 527-2/1A beschriebenen Gestalt wurde verwendet. Die so erhaltenen Prüflinge wurden bei 23°C, 50 % relativer Feuchte 48 h lang vor dem Testen äquilibriert.

[0125] Zeitstandtests wurden ISO 899-1 entsprechend durchgeführt. Die Zeitstandtests wurden bei 90°C und einer anfänglichen Beanspruchung von 25 MPa durchgeführt. Die Zugverformung der Proben wurde unter Anwendung eines Extensometer gemessen. Alle Proben wurden auf eine Zugverformung von 10 % beansprucht.

[0126] In Tabelle 10 sind C-12, C-13 und C-14 Vergleichsbeispiele und Bsp. 8 und Bsp. 9 sind Beispiele der hier beschriebenen POM-Zusammensetzungen. Die Tabelle 10 zeigt, dass das Beispiel 8 mit 2,5 Gewichtsprozent IA von niedrigem Säuregehalt eine dramatische Erhöhung des Kriechwiderstands von 208 % erfuhr, was

hier als Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung berichtet wird, im Vergleich mit demjenigen von C-14, einer POM-Zusammensetzung mit hochmolekularem POM, aber keinem IA und mit 0,1 Gewichtsprozent Bornitrid SP-3 und 0,05 Gewichtsprozent Allantoin. Die spezifischen Ergebnisse waren: 720 sec (für C-14) im Vergleich mit 2220 sec (für Bsp.-8). Beispiel 9 mit 5 Gewichtsprozent IA von niedrigem Säuregehalt wies eine noch dramatischere Erhöhung des Kriechwiderstands von 300 % im Vergleich mit demjenigen von C-14 auf. Wichtigerweise war C-14 das Vergleichsbeispiel mit dem höchsten Kriechwiderstand der drei getesteten Vergleichsbeispiele, was wahrscheinlich den Bornitrid- und Allantoinzugaben zuzuschreiben ist. Daher veranschaulicht der Vergleich der Beispiele Bsp-8 und Bsp-9 mit C-14 die geringste Verbesserung des Kriechwiderstands.

[0127] Um zur Sache zu kommen, zeigt ein Vergleich der Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung von Bsp-8 im Vergleich mit derjenigen von C-12 eine Erhöhung von 1750 %, das heißt eine Erhöhung in Sekunden von 120 auf 2220. Bsp-9 im Vergleich mit C-12 erfuhr eine Erhöhung von 2450 % bezüglich der Zeit bis zu 5 % Kriechen, das heißt eine Erhöhung in Sekunden von 120 auf 3060.

[0128] Ähnliche spektakuläre Ergebnisse wurden beim Vergleichen der Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung von Bsp-8 und Bsp-9 mit derjenigen von C-13 erreicht. C-13 umfasste 2 Gewichtsprozent Ultraform® 3320, von dem berichtet wird, dass es eine WFB von 105°C aufweist, wodurch sein Kriechwiderstand im Vergleich mit C-12 wahrscheinlich erhöht worden ist. Bsp-8 wies eine Erhöhung in Sekunden von 240 auf 2220 sec, eine Erhöhung von 825 %, auf. Bsp-9 wies eine Erhöhung in Sekunden von 240 auf 3060 sec, eine Erhöhung von 1175 %, auf.

[0129] Der Kriechwiderstand kann auch als Zeit bis zu 7 % Kriechdehnung gemessen werden. Wenn dieses Maß des Kriechwiderstands verwendet wird, beträgt die Verbesserung bei Bsp-8 und Bsp-9 im Vergleich mit C-12 1463 % bzw. 2000 %. Mit Bezug auf C-13 beträgt die Erhöhung der Zeit bis zu 7 % Kriechdehnung bei Bsp-8 und Bsp-9 681 % bzw. 950 %. Mit Bezug auf C-14 beträgt die Erhöhung der Zeit bis zu 7 % Kriechdehnung bei Bsp-8 und Bsp-9 191 % bzw. 291 %.

Tabelle 10

Beispiel	C-12	C-13	C-14	Ex-8	Ex-9
Zusammensetzung in Gewichtsprozent					
Delrin® 100 Faserflaum	99,375	97,375	99,225	96,875	94,375
MAP 1070	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475
Irganox® 1098	0,150	0,15	0,15	0,15	0,15
Ultraform® E3320		2,000			
Bornitrid SP-3			0,1		
Allantoin			0,05		
IA-LA			0	2,5	5
Insgesamt	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0
Zeit bis zu 5 % Kriechdehnung [s] ISO 899-1	120	240	720	2220	3060
Zeit bis zu 7 % Kriechdehnung [s] ISO 899-1	480	960	2580	7500	10080
WFB [°C] ISO 75-1/-2 [1.8 MPa]	93	99	100	120	121

Patentansprüche

1. Thermoplastische Zusammensetzung umfassend:
(a) 92 bis 99 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, Polyoxymethylen mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000 bis 250.000 g/Mol; und
(b) 1 bis 8 Gewichtsprozent, auf das kombinierte Gewicht von (a) und (b) bezogen, eines imidisierten Acrylharzes, das durch Behandeln eines Acrylpolymer mit einem Monoalkylamin erhalten wird, wobei die Monoalkylgruppe ein bis fünf Kohlenstoffatome aufweist, der Imidisierungsgrad 20 % bis 100 % beträgt und das Säureniveau 0 bis 2 Gewichtsprozent, auf das imidierte Acrylharz bezogen, beträgt, wobei das Säureniveau dem Gewichtsprozentsatz der Säuregruppen, die in dem imidisierten Acrylharzpolymer vorliegen, entspricht.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das imidierte Acrylharz cyclische Imideinheiten umfasst.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyoxymethylen ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 50.000 bis 100.000 g/Mol und bevorzugt von 50.000 bis 80.000 g/Mol aufweist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei das imidierte Acrylharz durch Behandeln eines Acrylpolymer mit Methylamin erhalten wird, wobei das Acrylpolymer aus der Gruppe ausgewählt wird bestehend aus:
Poly(methylmethacrylat); Poly(methylacrylat); einem Copolymer von Methylacrylat und mindestens einem zusätzlichen Comonomer ausgewählt unter Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien oder Methylvinylether; und einem Copolymer von Methylmethacrylat und mindestens einem zusätzlichen Comonomer ausgewählt unter Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Butadien oder Methylvinylether.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, wobei der Imidisierungsgrad 60% bis 100 %, bevorzugt 80% bis 100 % und noch bevorzugter 90% bis 100% beträgt.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei das imidierte Acrylharz in der Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent vorliegt.
7. Artikel umfassend die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.
8. Artikel nach Anspruch 7, wobei der Artikel geformt wurde durch Formpressen, Spritzgiessen, Extrusion, Blasformen, Schmelzspinnen, Filmbilden, einschließlich Giessfilm- oder Blasfilmtechniken, oder Thermoformen.
9. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Platten, Profilen, Stangenwaren, Folien, Filamenten, Fasern, Riemen, Bändern, Röhren, Rohren, Maschinen- oder Motorenteilen, Getriebeteilen und Teilen für Fördersysteme.

Es folgen keine Zeichnungen