



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8603138**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Meerlagen polyamide vormlichaam.**

⑤1 Int.Cl⁴.: B32B 27/06, B32B 27/20.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8603138.

②2 Ingediend 10 december 1986.

③2 - -

③3 - -

③1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

MEERLAGEN POLYAMIDE VORMLICHAAAM

- De uitvinding heeft betrekking op uit meerdere lagen bestaande polyamide vormlichamen. Dergelijke vormlichamen zijn bekend uit JP-A-56008239 dat een productieproces beschrijft, waarin een voorgevormd lichaam van een thermoplastische hars in een matrijs wordt
- 5 gebracht, welke vervolgens wordt nagevuld met de hars. Ofwel het voorgevormde lichaam of wel de nagevulde hars bevat vezelversterking. Als thermoplastische harsen, welke de voorkeur verdienen, worden genoemd polyamiden zoals nylon 6, nylon 6.6, nylon 6.10, nylon 6.12, nylon 11 en nylon 12, polyesters, polyolefinen en polystyrenen.
- 10 Versterkende vezelmateriaal zijn glasvezel, koolstofvezel, asbestvezel, metaalvezel, aromatische polyamidevezel etc. De verkregen voortbrengselen bezitten een goede stijfheid en een glad oppervlak.

- Het voortschrijden van de techniek brengt met zich mee dat gebruikers steeds hogere, in veel gevallen gecombineerd met steeds
- 15 meer, eisen stellen aan voortbrengselen welke zij willen toepassen.

- Zo vereist toepassing bijvoorbeeld in de automobiellndustrie, naast stijfheid en glad oppervlak, een hoge slagvastheid, een steeds betere temperatuurbestendigheid en in veel gevallen een goede aanverfbaarheid of metalliseerbaarheid. In de electronica speelt dimen-
- 20 sievastheid bij wisselende temperaturen en een soms zeer goede hechting van metaallagen naast stijfheid en glad oppervlak een bijzondere rol en in de verlichtingsindustrie, waar, door miniaturisering, steeds kleinere en complexere vormen van reflectoren vereist worden, die daardoor ook een betere temperatuursbestendigheid en dimen-
- 25 siestabiliteit moeten bezitten, speelt de verwerkbaarheid naast de metalliseerbaarheid van het oppervlak een belangrijke rol.

8603138

De polyamide meerlagenvormlichamen met vezelversterking zoals beschreven in JP-A-56008239 kunnen aan deze verzwaarde en gecombineerde eisen onvoldoende voldoen.

Het doel van de uitvinding is daarom een meerlagen
5 vormlichaam te ontwikkelen dat op eenvoudige conventionele wijze kan worden verkregen, dat voldoet aan de eisen van stijfheid en glad oppervlak zoals bekend uit de stand van de techniek en dat tevens een
10 betere dimensiestabiliteit bij behoud van slagvastheid, een hogere temperatuurbestendigheid en een verbeterde hechting voor metaallagen of verven bezit.

Na intensief speurwerk is thans gevonden dat door toepassing van het polyamide nylon 4.6 als thermoplastische hars en een niet-vezelvormige vulstof in plaats van vezelversterkende materialen een
15 meerlagen vormlichaam wordt verkregen dat aan deze verzwaarde en gecombineerde eisen voldoet.

Het meerlagen polyamide vormlichaam volgens de uitvinding omvat een met vulstof versterkte polyamidelaag, welke tenminste aan één zijde bedekt is met een onversterkte polyamidelaag, met het kenmerk dat
20 a. het polyamide hoofdzakelijk is opgebouwd uit tetramethyleenadipamide-eenheden
b. de vulstof niet-vezelvormig is.

De vulstof kan in principe alle vormen bezitten zoals de vorm van een poeder, bolletjes, niet-afgeronde deeltjes, plaatjes en zelfs staafjes, waarbij de verhouding lengte:breedte bij voorkeur niet
25 groter dan 10:1 is. Vulstof in de vorm van vezels moet worden vermeden aangezien anders over het algemeen door anisotrope effecten geen homogene dimensiestabiliteit wordt verkregen. Een ondergeschikte hoeveelheid vezelvormig materiaal (dit wil zeggen minder dan 50 gew.% van het totaal aan vulstoffen) is wel toelaatbaar, mits door de aanwezigheid van het andere vulmateriaal het anisotropie effect bij bijvoorbeeld het spuitgieten van vormlichamen door de aanwezigheid van
30 het vezelmateriaal voldoende verstoord wordt door bij voorkeur in overmaat aanwezige niet-vezelvormige vulstof. Bij voorkeur bestaat de vulstof uit poedervormig, plaatvormig of bolvormig materiaal. Zeer
35 geschikte vulmaterialen zijn talk, mica en kalk.

8603138

De concentratie van de vulstof in de vulstofbevattende laag kan binnen zeer ruime grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 10 en 80 gew.%, betrokken op het totale gewicht van de laag. Bij voorkeur bedraagt het gehalte tussen 25 en 60 gew.%. Afhankelijk van de toegepaste vulstof
5 wordt het beste resultaat verkregen bij een gehalte tussen 35 en 55 %.

Het polyamide volgens de uitvinding kan zijn een copolyamide of een polyamidemengsel en is hoofdzakelijk opgebouwd uit tetramethyleenadipamide-eenheden, bijvoorbeeld tenminste 75 % van het aantal eenheden, bij voorkeur bedraagt het aantal tetramethyleen-
10 adipamide-eenheden meer dan 85 %; nog groter voordeel biedt een gehalte van tenminste 90 % tetramethyleenadipamide-eenheden.

De beste resultaten worden bereikt met homopolymeer. In het algemeen is er geen beperking ten aanzien van de copolymerisatiecomponent of mengcomponent en bijvoorbeeld alle bekende amidevormende stoffen kunnen worden toegepast. Voorbeelden van copolymerisatiecomponenten zijn,
15 aminozuren, lactamen, diaminen en dicarbonsuren. Voorbeelden van mengcomponenten zijn de polyamiden gevormd uit bovengenoemde copolymerisatiecomponenten. Echter ook andere monomeren en daaruit gevormde polymeren zoals estervormende monomeren resp. polyester kunnen toegepast
20 worden.

Het polyamide hoofdzakelijk opgebouwd uit tetramethyleenadipamide-eenheden kan op diverse op zich bekende manieren verkregen worden. Bereidingswijzen welke de voorkeur hebben, staan ondermeer beschreven in EP-3-0039524 en EP-3-0038094. De polymerisatiegraad van
25 het polyamide is niet gelimiteerd en in de versterkte laag gewoonlijk zodanig dat de relatieve viscositeit, gemeten aan een oplossing van 1 gram in 100 ml 96 gew.% zwavelzuur tenminste 2,0 bij voorkeur tenminste 2,5 bedraagt. De polymerisatiegraad van het polyamide in de ongevulde laag kan desgewenst lager zijn, bijvoorbeeld resulterend in
30 een relatieve viscositeit van 1,5. De bovengrens van de polymerisatiegraad wordt gewoonlijk bepaald door de verwerkbaarheid van het polyamide en komt over het algemeen overeen met een relatieve viscositeit van 6,0.

Het polyamide voor de versterkte en voor de onversterkte laag
35 kan verschillende toevoegingen bevatten al naar gelang de door de toepassing daar verder aan te stellen eisen.

8603138

Als dergelijke toevoegingen kunnen genoemd worden, glijmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, vlamdovers, stabilisatoren etc. Het biedt voordelen om de toevoegingen zoals pigmenten, kleurstoffen en stabilisatoren slechts toe te voegen aan de onversterkte polyamide-
5 laag indien deze geëxposeerd wordt. In het bijzonder biedt het voordelen om bijvoorbeeld metaaltoevoegingen met de functie van afscherming voor elektromagnetische straling slechts in de onversterkte laag op te nemen.

Speciaal voor toepassingen waarvoor een hoge kerfslagvastheid
10 wordt vereist worden de beste resultaten bereikt indien aan de onversterkte geëxposeerde laag een slagvastheidsverbeteraar wordt toegevoegd. Voor polyamide toepassingen bekende slagvastheidsverbeteraars zijn onder andere gecarboxyleerde olefine (co)polymeren.

De dikte en aantal van de verschillende lagen van het
15 vormlichaam volgens de uitvinding is niet gelimiteerd. Over het algemeen zal de dikte van de niet-gevulde lagen geringer zijn dan die van de gevulde.

De vormlichamen volgens de inzending kunnen met verschillende op zich bekende werkwijzen verkregen worden zoals spuitgieten, persen
20 walsen etc.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, zonder daar echter toe beperkt te zijn.

Voorbeeld I

Aan proefstaven verkregen door spuitgieten in meer fasen,
25 met een totale dikte van 3,2 mm, waarvan de 2,0 mm dikke laag versterkende vulmaterialen bevat en de buitenste lagen verder ongevuld en 0,6 mm dik zijn, werden de volgende karakteristieken bepaald. In tabel 1 zijn de resultaten van deze metingen vermeld.

De proefstaven vertoonden een glad oppervlak.

30 Vergelijkende voorbeeld 1

De experimenten 1 en 7 worden herhaald echter wordt in plaats van nylon 4.6 nylon 6.6 toegepast (exp. 9 en 10).

Het is duidelijk dat stijfheid en slagvastheid achterblijven bij de experimenten waarbij nylon 4.6 is toegepast.

8603138

Voorbeeld II en vergelijkend voorbeeld 2

- Een door extrusie verkregen gevulde strook polyamide met een dikte van 1,5 mm en een breedte van 6 cm wordt met een even brede ongepulde strook van 0,5 mm dikte van hetzelfde polyamide heet samengeperst in een vlakke vorm tot plaatjes van ca. 2,0 mm dikte en 6 x 6 cm. De plaatjes hebben een glad oppervlak.
- Van deze plaatjes wordt de uitzettingscoëfficiënt in twee richtingen vergeleken.

10	polyamide	4.6	6.6	4.6
	gepulde laag	glasvezel	glasvezel	glasvezel/klei
		40 gew.%	40 gew.%	20 gew.%/ 35 gew.%
	uitzettings-			
15	coëfficiënt			
	$[x 10^{-5}/^{\circ}K]$ //	3	3	3
	1 extrusie-			
	richting	6	7	3.5

- 20 De superieure dimensiestabiliteit van de samenstelling volgens de uitvinding blijkt hier duidelijk uit.

8603138

Tabel 1

experiment nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ongevulde	PA46	PA46	PA46	PA46	PA46	PA46	PA46	PA46	PA66	PA66
5 laag					10 %	10 %	20 %	20 %		20 %
					slagvastheidsverbeteraar					
gevulde	55 %	55 %	55 %	55 %	60 %	60 %	60 %	60 %	55 %	60 %
laag	mica	klei	hybr.	talk	mica	klei	mica	klei	mica	mica
			glas+							
10			klei*)							
modulus [MPa]	6800	5500	6500	6600	6600	5300	6200	4900	6600	6100
HDT 1.8 MPa [C]	206	183	185	202	164	155	115	105	180	90
Uitz. coeff.	3	5	3	4	3,5	4	4	4	4,5	5,5
*10 ⁻⁵ [K ⁻¹]										
15 Izod [kJ/m ²]	7,5	8	7,5	7	15	14	24	22	4,5	1,8
gekerfd										

* Gew. verh. glasvezel : klei = 2 : 3,5

8603138

C O N C L U S I E S

1. Meerlagen polyamide vormlichaam omvattende een met vulstofversterkte polyamidelaag, welke tenminste aan één zijde bedekt is met een onversterkte polyamidelaag, met het kenmerk dat
 - a. het polyamide hoofdzakelijk is opgebouwd uit tetramethyleenadipamide-eenheden,
 - b. de vulstof niet-vezelvormig is.
2. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat de vulstof gekozen wordt uit de groep van poedervormige of holvormige deeltjes.
3. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 2 met het kenmerk, dat de vulstof talk is.
4. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat het gehalte aan vulstof in de vulstofbevattende laag tussen 10 en 80 % van het totale gewicht van de laag bedraagt.
5. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 4 met het kenmerk, dat het gehalte aan vulstof in de vulstofbevattende laag tussen 25 en 60 gew.% bedraagt.
6. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 5 met het kenmerk, dat het gehalte aan vulstof in de vulstofbevattende laag tussen 35 en 55 gew.% bedraagt.
7. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat het gehalte aan tetramethyleenadipamide-eenheden in het polyamide tenminste 75 % bedraagt.
8. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 7 met het kenmerk, dat het gehalte tetramethyleenadipamide-eenheden tenminste 85 % bedraagt.
9. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 8 met het kenmerk, dat het gehalte tetramethyleenadipamide-eenheden tenminste 90 % bedraagt.
10. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 9 met het kenmerk dat het polyamide uit polytetramethyleenadipamide homopolymeer bestaat.

8603138

11. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat de polymerisatiegraad van het polyamide in de vulstof bevattende laag tenminste resulteert in een relatieve viscositeit gemeten aan een oplossing van 1 gram in 100 ml 96 gew.% zwavelzuur van 2,0.
12. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 11 met het kenmerk, dat de relatieve viscositeit tenminste 2,5 bedraagt.
13. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat de polymerisatiegraad van het polyamide in de ongevulde laag tenminste resulteert in een relatieve viscositeit van 1,5.
14. Meerlagen polyamide vormlichaam volgens conclusie 1 met het kenmerk dat de onversterkte laag een of meer stoffen gekozen uit de groep van kleurstoffen, pigmenten, stabilisatoren, slagvastheidsverbeteraars of electro-magnetische straling afschermende toevoegingen bevat.
15. Meerlagen polyamide vormlichaam als in hoofdzaak beschreven in beschrijving en voorbeelden.
16. Voorbrengsels welke meerlagen polyamide vormlichamen volgens conclusie 1 bevatten.

8603138

S A M E N V A T T I N G

De uitvinding heeft betrekking op uit meerdere lagen
bestaande polyamide vormlichamen met ondermeer verbeterende mecha-
nische eigenschappen, waarvan één laag met vulstof versterkt is en
tenminste aan één zijde bedekt met een onversterkte polyamide laag
5 waarvan het polyamide hoofdzakelijk uit nylon 4.6 bestaat en de
vulstof niet-vezelvormig is.

8603138