



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 247 T2** 2005.10.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 949 298 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 247.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/03944**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 909 688.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/023167**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.10.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C08L 101/00**

**C08K 9/04, C09C 3/08, C09C 1/40**

(73) Patentinhaber:

**EC-Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(74) Vertreter:

**Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München**

(72) Erfinder:

**HOSOKAWA, Teruo, Kawasaki-shi, Kanagawa 210, JP; INOUE, Hirofumi, Kawasaki-shi, Kanagawa 210, JP**

(54) Bezeichnung: **VERBUNDHARZZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbundharzzusammensetzung mit hervorragender Stoßbeständigkeit und Hitzebeständigkeit sowie erhöhten Gasbarriereigenschaften, wobei diese Verbundharzzusammensetzung auf verschiedenen Gebieten eingesetzt werden kann, wie bei Fahrzeugkomponenten, Materialien für Haushaltsteile, für Flugzeugteile und als Konstruktionsmaterialien.

#### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Verbundharzzusammensetzungen mit einem hohen Maß an mechanischer Festigkeit sind auf verschiedenen Gebieten erforderlich. Die Steifheit des Harzes, die thermische Beständigkeit und die Stoßbeständigkeit sind durch Dispergieren eines Füllstoffs in das Harz verbessert worden. Insbesondere sind viele Versuche unternommen worden, die mechanischen Eigenschaften und die thermische Beständigkeit durch Dispergieren eines Füllstoffs in molekularer Form in ein polymeres Material zu verbessern.

**[0003]** Beispielsweise offenbart die offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. Hei 2-10226 ein Verfahren, bei dem eine interkalierte Verbindung dadurch gebildet wird, daß ein organisches Kation zwischen die Schichten eines geschichteten Tonmaterials gegeben wird, wodurch der Abstand zwischen den Schichten erhöht wird. Dann wird ein Monomer eingeführt und dann polymerisiert. Unter Einsatz von Polymerisationsenergie wird die interkalierte Verbindung in molekularer Form dispergiert.

**[0004]** In diesem Verfahren kann das organische Kation in der Polykondensationsreaktion des Polyamids, Polyesters oder dergleichen durch ein Monomerhydrochlorid oder intramolekulare zyklische Salze, Carbon säuremonoester oder dergleichen ersetzt werden.

**[0005]** Es ist ein zweites Verfahren bekannt, bei dem der Versuch gemacht wird, ein geschichtetes Tonmineral in molekularer Form durch Einsatz eines organischen Kations zu dispergieren, um das geschichtete Tonmineral vorher aufzuquellen, und dann wird das Tonmineral unter Einsatz eines organischen Lösungsmittel einer unbegrenzten Quellung unterworfen, so daß das geschichtete Tonmineral eine Kartenhaus-Struktur annimmt. Das geschichtete Tonmineral wird dann in molekularer Form dadurch dispergiert, daß es mit einem geschmolzenem Polymer kontaktiert wird.

**[0006]** Während bei dem zweiten der vorstehend genannten Verfahren der Füllstoff mit guter Effizienz dispergiert wird, ist jedoch eine Vorrichtung für die Polymerisation erforderlich. Dementsprechend steigen die Produktionskosten, so daß dieses Verfahren nicht wirtschaftlich ist. Diese Reaktion wird derzeit für Polyamide und Polyester eingesetzt, die Kondensationspolymerisationssysteme sind. Zusätzlich ist in heiß härtenden Harzen die Reaktion auf radikalische Polymerisation oder kationische Polymerisation des Typs beschränkt, bei dem ein reaktives Monomer in die Schichten gegeben und dann polymerisiert wird.

**[0007]** Da das zwischen die Schichten eingeführte Monomer darin stabil vorhanden sein muß, ist das eingesetzte Monomer auf flüssige Monomere begrenzt. Dementsprechend hat das erste Verfahren dahingehend einen Nachteil, daß es nur beschränkte Harzmaterialien zur Verfügung stellt, die eine geringe Füllichte haben, wenn eine Verbundharzzusammensetzung erhalten wird, in der ein Füllstoff in molekularer Form dispergiert ist.

**[0008]** Als ein Verfahren zur Verbesserung dieser Umstände ist in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Sho-63-230766, in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 7-47644, in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. 7-70357 und dergleichen offenbart, daß das vorstehend genannte zweite Verfahren das Kontaktieren des Tonminerals mit einem Lösungsmittel umfaßt. Das unbegrenzt aufgequollene Tonmineral wird dann direkt in dem Polymer dispergiert, indem es mit einem hydrophoben Harz kontaktiert wird.

**[0009]** Im Verfahren dieses Typs muß jedoch eine große Menge an organischem Lösungsmittel eingesetzt werden. Zusätzlich kann, selbst wenn das eingesetzte organische Lösungsmittel zu dem unbegrenzten Quellen beiträgt, die Löslichkeit zwischen dem Polymer und dem organischen Lösungsmittel in Abhängigkeit von dem eingesetzten Polymer schwach sein. In diesem Fall kann es vorkommen, dass das unbegrenzt aufgequollene geschichtete Mineral aufgrund seiner Affinität zu dem organischen Lösungsmittel in dem Polymer nicht dispergiert werden kann. Diese Art des Polymers hat sehr schwache Aktivität zu dem Lösungsmittel, selbst wenn das Harz geschmolzen ist. Folglich hat das unbegrenzt aufgequollene geschichtete Mineral, das vorher durch Behandlung mit einem organischen Kation formuliert worden ist, schwache Aktivität und ist schwierig zu dispergieren, selbst wenn es mit einem geschmolzenen flüssigen Polymer kontaktiert wird, so daß eine voll-

ständige Dispersion nie erreicht wird.

**[0010]** Überdies wird, selbst wenn eine interkalierte Verbindung, die durch Kontaktieren eines geschichteten Minerals mit einem organischen Kation erhalten wird, unter Einsatz eines organischen Lösungsmittels unbegrenzt gequollen wird, ein Teil des organischen Lösungsmittels durch die Wärme in dem Extruder während des Kontaktierens mit dem geschmolzenen Harz verdampft, so daß die interkalierte Verbindung in dem Polymer als solche dispergiert wird und der unbegrenzt gequollene Zustand in einen gequollenen Zustand zurückgeführt wird. Aus diesem Grund kommt es mit dem Schrumpfen des Zwischenschichtabstands zu einem Kontakt mit dem geschmolzenen Polymer, so daß eine vollständige Dispersion nicht erzielt werden kann. Im Fall einer Kombination mit einer hohen Affinität für das organische Lösungsmittel, welche ein nicht kristallines Harz mit guter Affinität zu dem organischen Lösungsmittel einsetzt, ist eine Dispersion selbst in dem zuerst genannten Produktionsverfahren möglich, obwohl sie nicht vollständig ist. Es ist jedoch extrem schwierig, für kristalline Materialien eine gute Dispersion zu erzielen.

**[0011]** Um dieses Problem zu lösen, wurde der Extruder verändert. Wie in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 7-70357 offenbart ist, wird ein Verfahren durchgeführt, bei dem, wenn die Extruderschneckenlänge (L) als das Verhältnis der Schneckenlänge/Schneckendurchmesser (D), d. h. = L/D ausgedrückt wird, die Kontaktzeit durch Verwendung einer Extruderschneckenlänge (L) von 45 oder mehr verlängert wird und die geschichtete Verbindung, die unter Verwendung des organischen Lösungsmittel unbegrenzt gequollen ist, durch Einspritzen von der seitlichen Oberfläche des Verbindungsstücks unter Einsatz einer Pumpe dispergiert wird. Zusätzlich kann eine Misch- und Knetvorrichtung, wie ein Banbury-Mixer, auch in einem Chargenverfahren eingesetzt werden. Es kommt jedoch aufgrund der Schwierigkeit, das Lösungsmittel zu entfernen, zu einer merklichen Verringerung der behandelten Menge, so daß dieser Ansatz nicht wirtschaftlich ist.

**[0012]** EP 794231A2 offenbart Harzzusammensetzungen, die interkalierte Verbindungen enthalten. Beispielsweise wird eine Harzzusammensetzung offenbart, bei der die Ionenaustauschmenge des organischen Kations in der interkalierten Verbindung 18 meq/100 g ist.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung wurde gemacht, um die hohen Kosten zu senken, mit denen der Einsatz von spezialisierten Extrudern oder organischen Lösungsmitteln aufgrund der Einschränkungen verbunden sind, die sich aus dem vorstehend genannten Polymerisationsverfahren ergeben. Die vorliegende Erfindung stellt daher eine Verbundharzzusammensetzung bereit, worin eine eingelagerte Verbindung auf Nanoebene direkt in ein Harz fein dispergiert ist, wobei diese Verbundharzzusammensetzung erhöhte Steifheit und hervorragende Beständigkeit gegen Hitze und Stoß hat.

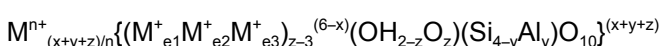
#### Offenbarung der Erfindung

**[0014]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbundharzzusammensetzung, worin eine eingelagerte Verbindung, in der ein Oniumsalz eines Aminoalkoholderivats in die Schichten einer quellbaren geschichteten Verbindung eingeführt ist und der Zwischenschichtabstand 10 bis 25 Å, gemessen durch Röntgenstrahlbeugung, ist, in einem thermoplastischen Harz fein dispergiert ist, wobei der Anteil der eingelagerten Verbindung, bezogen auf die Verbundharzzusammensetzung, im Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-% ist und die Menge an organischem Kation, das in der eingelagerten Verbindung ersetzt ist, 25 bis 90 mÄq pro 100 g ist.

#### Beste Ausführungsform der Erfindung

**[0015]** Die erfindungsgemäße Verbundharzzusammensetzung ist hauptsächlich dadurch gekennzeichnet, daß ein Aminoalkoholderivat mit einer Oniumgruppe als organisches Kation zum Erweitern des Zwischenschichtabstandes in der eingelagerten Verbindung eingesetzt wird, wobei die Menge des organischen Kations, das in der interkalierten Verbindung ersetzt ist, 25 bis 90 mÄq pro 100 g ist. Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten quellbaren geschichteten Verbindungen sind geschichtete Verbindungen, die durch organische Kationen quellbar sind, wobei Tonminerale unter diesen bevorzugt sind. Beispiele davon umfassen quellbare Tonminerale, Zirkoniumphosphat, Chalkogenglas und dergleichen. Geschichtete Tonminerale sind besonders geeignet mit Verbindungen, die die folgende Gleichung erfüllen.

**[0016]** Beispielsweise können diese Verbindungen durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



(x + y + z): Ladungsmenge der Kieselsäureverbindung

**[0017]** M ist ein in der Zwischenschicht austauschbares Metallion und ist mindestens ein Kation, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen umfaßt. Beispiele davon umfassen Li, Na, K, Be, Mg, Ca und dergleichen.  $M^+_{e1}M^+_{e2}M^+_{e3}$  besteht aus  $M^+_{e1}$  allein oder einer Vielzahl von Kombinationen von  $M^+_{e1}$  und  $M^+_{e2}M^+_{e3}$  und ist ein Kation, das in eine Oktaederstruktur paßt, die innerhalb einer Smektit- oder Glimmerstruktur gebildet wird.  $M^+_{e1}$  ist unter Mg, Fe, Mn, Ni und Zn ausgewählt, während  $M^+_{e2}$  und  $M^+_{e3}$  unter Al, Fe, Mn und Cr ausgewählt sind.

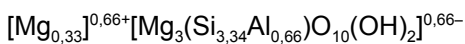
**[0018]** G. Lagaly, A. Weiss "Determination of Charge in Micatype" International Clay Conference, S. 61–80, 1969, offenbart, daß das Maß der Quellbarkeit durch organische Kationen durch die Ladungsdichte pro Gitterreinheit innerhalb der Schichtoberfläche ausgedrückt wird.

**[0019]** Wenn Ae die Schichtladungsdichte ist, kann Ae unter Verwendung der folgenden Formel berechnet werden, worin die Gitterkonstanten  $a_o$ ,  $b_o$ , und  $c_o$  aus den Ergebnissen der Strukturanalyse unter Verwendung des Liebert-Verfahrens festgesetzt werden, welches Pulverröntgenbeugung verwendet, und die Ladung ( $x + y + z$ ) wird aus der nachstehenden Gleichung für Tonmineral bestimmt, die aus der Elementaranalyse erhalten wird.

$$Ae = a_o \times b_o / 2(x + y + z)$$

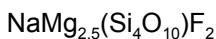
**[0020]** Unter diesen können geschichtete Mineralien, wie Vermikulit, ausdehnbarer Glimmer, Smektit als Beispiele für geschichtete Verbindungen mit einer hohen Schichtladungsdichte genannt werden.

**[0021]** Vermikulit kann durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

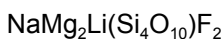


Tetrakisieselsäure-haltiger Glimmer, hergestellt von Topy Industries Ltd., kann als Beispiel eines gequollenen Glimmers vom Fluortyp genannt werden.

**[0022]** Die Formel dafür ist:



**[0023]** Die Verbindung, die durch die Formel



ausgedrückt wird, kann als Beispiel von Natriumtäniolit genannt werden.

**[0024]** Vorstehend genannte geschichtete Verbindungen mit einer Zwischenschichtladungsdichte innerhalb des Bereichs von 40 bis 100  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  werden bevorzugt eingesetzt. Da die Einfachheit des Erweiterns des Zwischenschichtabstandes, wenn das organische Kation eingelagert wird, stark von der Zwischenschichtladungsdichte abhängt, ist ein stärker bevorzugter Bereich 40–80  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$ , wobei ein Bereich von 40–60  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  besonders bevorzugt ist. Im Fall von Siliciumdioxidverbindungen sind, wenn die Zwischenschichtladungsdichte unter 40  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  fällt, die Silikatverbindungen, wie vorstehend genannt, nicht vorhanden. In einem Bereich von 40–60  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  zeigt der ausdehnbare Glimmer hohe Quellbarkeit. Im Bereich von 60–80  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  ist die geschichtete Verbindung als Vermikulit vorhanden. Es ist anzumerken, daß während Verbindungen über 100  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  außerhalb des beanspruchten Bereichs fallen, die geschichtete Verbindung als Smektit innerhalb des Bereichs von 80–150  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  vorhanden ist. Von diesem Bereich bis 200  $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$  ist die geschichtete Verbindung als Smektit vorhanden, die Quellbarkeit ist jedoch aufgrund der geringen Menge an organischen Kationen schwach.

**[0025]** Die Ionenaustauschkapazität der geschichteten Verbindung wird beispielsweise durch das Säulenoseverfahren ("Clay Handbook", 2. Auflage, The Clay Science Society of Japan, S. 576–577, Gihodo Shuppan K. K.) (CEC Verfahren) oder durch ein Methylenblau-Adsorptionsverfahren (Japan Bentonite Industry Association Standard Test Methods, JBAS-107-91) gemessen.

**[0026]** Die Menge der ersetzten organischen Kationen in der eingelagerten Verbindung wird mit einer Thermowaage über den Gewichtsverlust berechnet. In der vorliegenden Erfindung ist die substituierte Menge an organischem Kation in der interkalierten Verbindung 25–90 mÄq pro 100 g.

**[0027]** Es ist bevorzugt, daß der Abstand zwischen den unteren Oberflächen, d. h. der Zwischenschichtabstand  $d$  (001) in der geschichteten Verbindung, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, vor dem Kontakt mit dem organischen Kation im Bereich von 7–13 Å, gemessen durch Röntgenbeugung, ist. Bevorzugte Beispiele davon umfassen Verbindungen mit einer Smektitstruktur, wie Vermikulit, Saponit oder Eisensaponit sowie ausdehnbare Glimmer, wie Fluortetrakisäureglimmer.

**[0028]** Wenn ein organisches Kation in einer geschichteten Verbindung mit Ae in dem vorstehend genannten Bereich eingesetzt wird, ist, falls die Menge an ersetzttem organischen Kation geringer ist als das Äquivalent der Ionenaustauschkapazität, der Abstand zwischen den Böden der Schichten gering. Zusätzlich ist es bekannt, wie in G. Lagaly et al. offenbart, daß je höher die Ladung ( $x + y + z$ ) zwischen den Schichten ist, desto offener der Zwischenschichtabstand ist, selbst wenn nur wenige organische Kationen vorhanden sind.

**[0029]** Wenn die Menge an organischen Kationen gering ist, verändert sich die molekulare Konfiguration der Kationen innerhalb der Schichten dahingehend, daß ein einziges Molekül parallel zu der Schicht angeordnet ist. Wenn die Menge an organischen Kationen erhöht wird, sind die Moleküle in einem vorgegebenen Winkel innerhalb der Schichten mit der Erhöhung der Menge an organischen Kationen angeordnet. Wenn die Menge an zugegebenen organischen Kationen erhöht wird, so daß die Moleküle in einem vorgegebenen Winkel angeordnet sind, ist es bekannt, daß die Moleküle zwischen den Schichten in einem Einschicht-Zustand oder Zweischicht-Zustand konfiguriert werden, was zu einer Aufweitung des Zwischenschicht-Abstands führt.

**[0030]** Es wurde jedoch in diesem Fall auch offenbart, daß eine längere Molekülkettenlänge in diesem Fall den Zwischenschichtabstand deutlich erhöht. Wenn jedoch ein aliphatisches Alkylammoniumsalz als das organische Kation eingesetzt wird, ist eine Verbindung mit einer langen Kohlenstoffkette und einem hohen Molekulargewicht erforderlich. Folglich entsteht das Problem, daß eine deutliche Verringerung der thermischen Beständigkeit auftritt.

**[0031]** Zusätzlich ist es im Hinblick auf die zugegebenen Mengen bekannt, daß selbst im Fall einer geschichteten Verbindung, wie Glimmer, worin die Zwischenschichtladung groß ist, ein organisches Kation, wie ein geradkettiges aliphatisches Alkylammoniumsalz, im Überschuß zu der spezifischen Menge erforderlich ist, um den Zwischenschichtabstand zu erhöhen. Es ist nämlich eine Stufe essentiell, bei der die Menge an zugegebenem organischen Kation erhöht wird, um den Zwischenschichtabstand signifikant zu erhöhen. Wenn jedoch die Menge des organischen Kations erhöht wird, verbleibt eine große Menge des zugegebenen organischen Kations in dem Polymer. Dies führt zu einem Abfall der Temperatur, bei der thermische Deformation auftritt, so daß zufriedenstellende Eigenschaften nicht erzielt werden können.

**[0032]** In herkömmlichen Verfahren wurde vorgeschlagen, daß ein aliphatisches Alkylammoniumsalz, wie Tetraalkylammoniumsalz, worin mindestens eine der Alkylgruppen eine Kohlenstoffanzahl von 16 oder mehr, jedoch weniger als 25 hat, als organisches Kation eingesetzt wird, um den Zwischenschichtabstand zu erhöhen, wenn eine geschichtete Verbindung in ein Polymer dispergiert wird.

**[0033]** Anstelle dieses Ansatzes verbessert die vorliegende Erfindung die Eigenschaften einer Verbundharzzusammensetzung durch Auswählen eines organischen Kations, das ein niedriges Molekulargewicht hat, und, wenn es in geringen Mengen zugegeben wird, in dem Polymer in molekularer Form effektiv dispergiert, selbst wenn der Zwischenschichtabstand gering ist. Als Ergebnis der Untersuchungen von organischen Kationen, die in molekularer Form in einer Verbundharzzusammensetzung dispergiert werden können, selbst wenn das organische Kation eine kurze verzweigte Kettenlänge hat und in geringer Menge zugegeben wird, haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung entdeckt, daß eine Verbundharzzusammensetzung durch Einsatz eines Oniumsalzes eines Aminoalkoholderivats eine Verbundharzzusammensetzung erhalten werden kann, die verbesserte thermische Beständigkeit, Stoßbeständigkeit und Steifheit im Vergleich zu herkömmlichen Tetraalkylammoniumsalzen hat.

**[0034]** Das Oniumsalz eines Aminoalkoholderivats, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist nicht besonders eingeschränkt, es können vielmehr verschiedene Typen von Oniumsalzen (im folgenden einfach als "von einem Alkohol abgeleitetes Oniumsalz" bezeichnet) eingesetzt werden. Spezifische Beispiele der erfindungsgemäßen Oniumsalze, die von einem Alkohol abgeleitet sind, umfassen Oniumsalze, die von einem einwertigen Alkohol abgeleitet sind, wie n-Butyldimethylmonoethanolammonium, n-Hexyldimethylmonoethanolammonium, n-Octyldimethylmonoethanolammonium, n-Decyldimethylmonoethanolammonium, n-Dodecyldimethylmonoethanolammonium, n-Tridecyldimethylmonoethanolammonium, n-Hexadecyldimethylmonoethanolammonium, n-Octadecyldimethylmonoethanolammonium und Eicosyldimethylmonoethanolammonium. Die Alkyle der vorstehend genannten Verbindungen können in der Iso-Form oder in verzweigter Form vorlie-

gen.

**[0035]** Beispiele von Oniumsalzen, die von zweiwertigen Alkoholen abgeleitet sind, umfassen n-Butylmonomethyldiethanolammonium, n-Hexylmonomethyldiethanolammonium, n-Octylmonomethyldiethanolammonium, n-Decylmonomethyldiethanolammonium, n-Dodecylmonomethyldiethanolammonium, n-Tetradecylmonomethyldiethanolammonium, n-Hexadecylmonomethyldiethanolammonium, n-Octadecylmonomethyldiethanolammonium oder Eicosylmonomethyldiethanolammonium. Die Alkylgruppen der vorstehend genannten Verbindungen können in der Iso-Form oder in verzweigter Form vorliegen.

**[0036]** Beispiele von Oniumsalzen, die von dreiwertigen Alkoholen abgeleitet sind, umfassen n-Butyltriethanolammonium, n-Hexyltriethanolammonium, n-Octyltriethanolammonium, n-Decyltriethanolammonium, n-Dodecyltriethanolammonium, n-Butyldecyltriethanolammonium, n-Hexadecyltriethanolammonium, n-Octadecyltriethanolammonium oder Eicosyltriethanolammonium. Die Alkylgruppen in den vorstehend genannten Verbindungen können in der Iso-Form oder in verzweigter Form vorliegen.

**[0037]** Zusätzlich zu den vorstehend genannten ist es auch annehmbar, daß die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppen mit der Hydroxygruppe 3 oder höher ist. Im Hinblick auf die thermische Beständigkeit ist jedoch eine Kohlenstoffzahl von weniger als 16 wünschenswert.

**[0038]** Beispiele von Oniumsalzen, die von einem Alkohol abgeleitet sind, worin eine Etherbindung in der Molekülkette enthalten ist, umfassen beispielsweise n-Butylmonomethylethylenetherethanolammonium, n-Hexyldimethylbutyldiethylenethanolmonoethanolammonium, n-Octyldimethylmonoethanolammonium, n-Decyldimethylmonoethanolammonium, n-Dodecyldimethylmonoethanolammonium, n-Tetradecyldimethylmonoethanolammonium, n-Hexadecyldimethylmonoethanolammonium, n-Octadecyldimethylmonoethanolammonium und Eicosyldimethylmonoethanolammonium. Die Kohlenstoffzahl des Bereichs der Kette mit der Hydroxygruppe ist im Bereich von 3 bis 20, während eine Kohlenstoffzahl von bis zu 12 für einen effektiven Einsatz und wegen eines geringen Molekulargewichts wünschenswert ist. Alkyle der vorstehend genannten Verbindungen können in der Iso-Form oder in verzweigter Form vorliegen.

**[0039]** Der Standard, wenn die vorstehend genannten Oniumsalze, die von einem Alkohol abgeleitet sind, eingesetzt werden, wird unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Abstand zwischen Schichten größer wird und die Feindispersion einfacher wird, je höher die Alkoholzahl oder Kohlenstoffzahl wird, wobei jedoch die thermische Beständigkeit des Ammoniumsalzes verringert wird, optimal ausgewählt.

**[0040]** In der vorliegenden Erfindung ist der Zwischenschichtabstand, gemessen durch Röntgenbeugung, der eingelagerten Verbindungen, in denen unter Einsatz des Oniumsalzes eines Aminoalkoholderivats eine Substitution gegen organische Kationen durchgeführt worden ist, im Bereich von 10–25 Å und vorzugsweise im Bereich von 15–25 Å. Wenn der Zwischenschichtabstand unter 10 Å ist, ist die Dispersion nicht ausreichend, so daß die Verbesserungswirkung abnimmt. Im Gegensatz dazu ist ein Zwischenschichtabstand über 25 Å nicht wünschenswert, weil die Abnahme der thermischen Beständigkeit in Folge des organischen Kations ein Problem wird.

**[0041]** Durch die vorliegende Erfindung wird gezeigt, daß, wenn eine funktionelle Gruppe, die als Elektronendonator dient, wie eine Hydroxygruppe, in dem organischen Kation vorhanden ist, der Zwischenschichtladungsausgleich aufgrund der Adsorption der Hydroxygruppe zerstört ist. Der Grad der Polarisierung auf der Seite gegenüber der positiven Ladung des organischen Kations ist größer als in dem Fall, wenn ein Tetraalkylammoniumsalz eingesetzt wird, und die Bindungsfestigkeit durch die Adsorption des Polymers ist groß. Deshalb kann eine Dispergierungswirkung, die größer als beim Einsatz der vorstehend genannten Ammoniumsalze, erzeugt werden, selbst wenn die Polarität an den polaren Gruppen gering ist. Zusätzlich kann eine starke Dispergierungswirkung selbst bei einem niedrigen Molekulargewicht erzielt werden. Als Ergebnis dieser Entdeckung wurde es möglich, die früher auftretenden Probleme zu lösen, bei denen die Schmelz- oder Erweichungstemperatur der Verbindung aufgrund der Verwendung eines organischen Kations mit extrem langer Kettenlänge gesenkt wurde.

**[0042]** Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte thermoplastische Harz ist nicht besonders eingeschränkt, vorausgesetzt, daß es polare Gruppen hat. Beispiele davon umfassen Polyamid, aromatische Polyester und deren Copolymere, aliphatische Polyester und deren Copolymere, AS-Harze, ABS-Harze, Polyphe-nylenether, Polyphenylensulfid, Polyacetal und Polycarbonat.

**[0043]** Die erfindungsgemäße Verbundharzzusammensetzung kann durch die Stufe erhalten werden, in der

eine quellbare geschichtete Verbindung mit einer hohen Zwischenlagenladungsdichte von 40–100  $\text{\AA}^2/(\text{Ladung})$  mit dem Oniumsalz eines Aminoalkoholderivats kontaktiert wird, und durch eine Stufe, in der die erhaltene eingelagerte Verbindung mit einem heiß härtenden Harz kontaktiert wird. Es ist wünschenswert, daß der Kontakt unter Scherbedingungen durchgeführt wird. In diesem Fall kann in der Stufe, in der die eingelagerte Verbindung und das heiß härtende Harz kontaktiert werden, die eingelagerte Verbindung in dem heiß härtenden Harz durch übliches Schmelzen und Mischen ohne Einsatz eines organischen Lösungsmittels fein dispergiert werden.

**[0044]** Das Zusammensetzungsverhältnis der eingelagerten Verbindung in der erfindungsgemäßen Verbundharzzusammensetzung ist im Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-%, wobei 1 bis 41 Gew.-% bevorzugt sind und 1 bis 20 Gew.-% noch stärker bevorzugt sind. Wenn der Anteil der interkalierten Verbindung unter 0,5 Gew.-% ist, kann eine Verbesserung der thermischen Beständigkeit und der mechanischen Eigenschaften nicht erzielt werden. Andererseits ist, wenn der Anteil der interkalierten Verbindung 60 Gew.-% übersteigt, die Dispergierung der interkalierten Verbindung in dem Polymer nicht ausreichend, so daß die Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung nicht erzielt wird.

**[0045]** Die vorliegende Erfindung wird anhand der Beispiele im folgenden eingehender beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0046]** 50 g n-Laurylmonomethyldiethanolammoniumchlorid wurden in 1000 ml Wasser gelöst und dann zu Tetrakisäureglimmer, hergestellt von Topy Industries Ltd. (die Ionenaustauschkapazität (CEC-Verfahren) war 150  $\text{m\AA q}/100 \text{ g}$ ), gegeben, um damit in Suspensionsform kontaktiert zu werden. Dann wurde das Gemisch filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Menge an in dem Tetrakisäureglimmer ersetzten organischen Ionen war 40  $\text{m\AA q}/100 \text{ g}$  gemessen durch Thermowiegen. Der Zwischenschichtabstand (Abstand zwischen den Bodenoberflächen der Schichten)  $d(001)$  wurde unter Einsatz von Röntgenstrahlbeugung gemessen (Tabelle 1).

**[0047]** Die erhaltene interkalierte Verbindung wurde mit 95 Gew.-% Polyamid 6 (Molekulargewicht: 50 000) trocken gemischt, so daß der Tetrakisäureglimmeranteil 5 Gew.-% war. Das Kontaktieren und Mischen wurde dann unter Verwendung eines Zweiachsen-Extruders mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einer Größe (Schneckenlänge)/(Schneckendurchmesser) = 30 durchgeführt. Die Harztemperatur zu diesem Zeitpunkt war 250°C.

**[0048]** Die Messung der mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Verbundharzzusammensetzung unter Verwendung des ISO 178-Messverfahrens ergab ein biegeelastisches Modul von 47 000  $\text{kg}/\text{cm}^3$ , was zweimal höher ist als dasjenige des Ausgangsmaterials Polyamid 6, das ein biegeelastisches Modul von 25 000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  hat. Zudem war die thermische Beständigkeit, gemessen nach dem ISO 75-Messverfahren, 125°C unter einer Belastung von 18,5  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , was höher ist als dasjenige des Ausgangsmaterials Polyamid 6, das eine thermische Beständigkeit von 64°C hatte. Um die Dispersion zu untersuchen, wurde die erhaltene Verbundharzzusammensetzung spritzgegossen, und Querschnitte wurden unter Verwendung eines Dünnschnitt-Geräts senkrecht zu der Richtung fein geschnitten, in der der geschmolzene Füllstoff verteilt wurde. Der Querschnitt des verteilten Füllstoffs wurde durch Beobachten von 500 oder mehr Körnern unter einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Wenn die Längsrichtung und die Querrichtung des Füllstoffs als langer Durchmesser bzw. kurzer Durchmesser bezeichnet werden, bezeichnet der kurze Durchmesser die Dicke des Tonmineralaminats. Dementsprechend wurde das arithmetische Mittel davon als durchschnittliche Dicke bezeichnet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

**[0049]** Die Formulierung und Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Menge an substituiertem organischen Kation in der interkalierten Verbindung in Tabelle 1 18  $\text{m\AA q}/100 \text{ g}$  war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### Beispiel 3

**[0050]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß eine Verbindung formuliert wurde, in der die Menge an substituiertem organischen Ion 80  $\text{m\AA q}/100 \text{ g}$  war, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 4

**[0051]** Die Formulierung und Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Lauryltriethanolammoniumchlorid als organisches Kation eingesetzt wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 5

**[0052]** Die Formulierung und Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Decylmonomethyldiethanolammoniumchlorid als organisches Kation eingesetzt wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 6

**[0053]** Die Formulierung und Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Octylmonomethyldiethanolammoniumchlorid als organisches Kation eingesetzt wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 7

**[0054]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Hexylmonomethyldiethanolammoniumchlorid als organisches Kation eingesetzt wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 8

**[0055]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Butylmonomethyldiethanolammoniumchlorid als das organische Kation und Polyamid 66 als das Harz eingesetzt wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 9

**[0056]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß n-Laurylmonomethyldiethanolammonium als das organische Kation eingesetzt wurde und das Mischen und Kneten mit dem Harz durchgeführt wurde, so daß der Anteil der geschichteten Verbindung 60 Gew.-% war, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 10

**[0057]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 9 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß das Mischen und Kneten mit dem Harz durchgeführt wurde, so daß der Anteil der geschichteten Verbindung 0,5 Gew.-% war, wie in Tabelle 1 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 11

**[0058]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Vermiculit als die geschichtete Verbindung eingesetzt wurde, wie in Tabelle 2 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiele 12–17

**[0059]** Die Formulierung und die Beurteilung wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Polyacetal (Beispiel 12), AS-Harz (Beispiel 13), Polyphenylsulfid (PPS, Beispiel 14), Polyphenylenether (PPO, Beispiel 15), Polybutylenterephthalat (PBT, Beispiel 16) und Polycarbonat (PC, Beispiel 17) als heiß härtbare Harze eingesetzt wurden, wie in Tabelle 2 gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

**[0060]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit

der Ausnahme, daß ein Ionenaustausch unter Verwendung von n-Lauryltriethylammoniumchlorid als das organische Kation durchgeführt wurde, und die Menge des substituierten organischen Kations war 80 mÄq/100 g, wie in Tabelle 2 gezeigt. Das Ergebnis war, daß die Dispergierung schwach war (Tabelle 4).

Vergleichsbeispiel 2

**[0061]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß ein Verbundmaterial formuliert wurde, worin n-Lauryltriethylammoniumchlorid, das ein Tetraalkylammoniumsalz ist, als das organische Kation eingesetzt wurde, und die Menge des substituierten organischen Kations 40 mÄq/100 g war, wie in Tabelle 2 gezeigt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

**[0062]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 9 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Dihexadecyltrimethylammoniumchlorid als das organische Kation eingesetzt wurde und Polyamid 66 als das Polymer eingesetzt wurde (Tabelle 4), wie in Tabelle 2 gezeigt. Der Zwischenschichtabstand in der mit Ionen substituierten eingelagerten Verbindung war 36,5 Å, was eine Erhöhung des Zwischenschichtabstandes im Vergleich zu Beispiel 9 andeutet, worin der Zwischenschichtabstand 20 Å war. Die elektrische Anziehungskraft in jeder der Schichten war kleiner geworden. Trotzdem wurde die Verbesserungswirkung auf das biegeelastische Modul und die thermische Beständigkeit im Vergleich zu Beispiel 9 beeinträchtigt. Die Dicke der Silikatschicht war 100 Å, und die Dispergierung war gering.

Vergleichsbeispiel 4

**[0063]** Die Formulierung und die Beurteilung wurden auf dieselbe Weise wie Beispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Dihexadecyldimethylammoniumchlorid eingesetzt wurden und das Mischen und Kneten mit einem Harz durchgeführt wurde, so daß der Anteil der geschichteten Verbindung 0,5 Gew.-% wurde. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 1

	Eigenschaften der geschichteten Verbindung		organisches Kation		Zwischen-schichtab-stand in der einge-lagerten Verbindung (Å)	eingesetztes Polymer	Zusammensetzungsverhältnis (Gew.-%)		
	geschichtete Verbindung	Schicht-ladungs-dichte	Typ des organischen Kations	Menge der Ionensub-stitution mÄq/100 g			geschichtete Verbindung	organisches Kation	Polymer
Beisp. 1	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	20	Polyamid 6 (PA6)	5,00	0,57	94,43
Beisp. 2 (Vergl.beisp.)	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	18	16	PA6	5,00	0,26	94,74
Beisp. 3	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	80	23	PA6	5,00	1,14	93,86
Beisp. 4	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Lauryltriethanol-ammonium	40	21.5	PA6	5,00	0,64	94,36
Beisp. 5	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	19	PA6	5,00	0,52	94,48
Beisp. 6	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	17	PA6	5,00	0,46	94,54
Beisp. 7	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	17	PA6	5,00	0,41	94,59
Beisp. 8	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	16	PA66	5,00	0,35	94,65
Beisp. 9	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	20	PA6	60,00	6,82	33,51
Beisp. 10	Tetrakiesel-säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl-diethanolammonium	40	20	PA6	5,00	0,06	99,54

Die Menge der Ionensubstitution ist (ausgetauschte Ionenäquivalente)/100 g geschichtete Verbindung

Tabelle 2

	Eigenschaften der geschichteten Verbindung		organisches Kation		Zwischen- schichtab- stand in der einge- lagerten Verbindung (Å)	eingesetztes Polymer	Zusammensetzungsverhältnis (Gew.-%)		
	geschichtete Verbindung	Schicht- ladungs- dichte	Typ des organischen Kations	Menge der Ionensub- stitution mÄq/100 g			geschichtete Verbindung	organisches Kation	Polymer
Beisp. 11	Vermiculit	95	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	PA6	5,00	1,14	93,86
93,86	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	Polyacetal	5,00	1,14	93,86
93,86	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	AS	5,00	1,14	93,86
Beisp. 14	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	PPS	5,00	1,14	93,86
Beisp. 15	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	PPO	5,00	1,14	93,86
93,86	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	PBT	5,00	1,14	93,86
Beisp. 17	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Laurylmonomethyl- diethanolammonium	80	23	PC	5,00	1,14	93,86
Vergl. beisp. 1	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Lauryltriethyl- ammonium	80	26	PA6	5,00	1,15	93,85
Vergl. beisp. 2	Tetrakiesel- säureglimmer	49	n-Lauryltriethyl- ammonium	40	26	PA6	5,00	0,58	94,42
Vergl. beisp. 3	Tetrakiesel- säureglimmer	49	Dihexadecyl- trimethylammonium	40	36,5	PA66	60,00	12,38	27,62
Vergl. beisp. 4	Tetrakiesel- säureglimmer	49	Dihexadecyl- trimethylammonium	40	36,5	PA66	0,50	0,10	99,40

Die Menge der Ionensubstitution ist (ausgetauschte Ionenäquivalente)/100 g geschichtete Verbindung

Tabelle 3

	Dispergierbarkeit, mittlere Dicke der Schicht (Å)	Bindeelastisches Modul (kg/cm <sup>2</sup> )	Wärmedeforma- tionstemperatur (C°) (18,5 kg/cm <sup>2</sup> )
Beisp. 1	30	47 000	125
Beisp. 2 (Vergl.beisp.)	40	40 500	119
Beisp. 3	20	48 000	120
Beisp. 4	10	49 000	128
Beisp. 5	10	48 300	128
Beisp. 6	48	45 000	120
Beisp. 7	50	44 500	122
Beisp. 8	60	40 000	110
Beisp. 9	10	80 000	144
Beisp. 10	20	30 000	110

Tabelle 4

	Dispergierbarkeit, mittlere Dicke der Schicht (Å)	Bindeelastisches Modul (kg/cm <sup>2</sup> )	Wärmedeforma- tionstemperatur (C°) (18,5 kg/cm <sup>2</sup> )
Beisp. 11	10	38 000	110
Beisp. 12	10	33 000	122
Beisp. 13	10	35 000	80
Beisp. 14	10	40 000	150
Beisp. 15	10	34 000	120
Beisp. 16	10	33 000	90
Beisp. 17	10	40 000	103
Vergl.beisp. 1	200	35 000	103
Vergl.beisp. 2	320	32 150	100
Vergl. beisp. 3	100	60 000	118
Vergl.beisp. 4	80	29 000	97

## Industrielle Anwendbarkeit

**[0064]** Die erfindungsgemäße Verbundharzzusammensetzung hat ein verbessertes bindeelastisches Modul und thermische Beständigkeit und wird auf einer Reihe von Gebieten in geeigneter Weise eingesetzt, wie als Automobilkomponenten, Haushaltsgeräteeile, Flugzeugteile und auf dem Gebiet der Konstruktionsmaterialien.

**Patentansprüche**

1. Verbundharzzusammensetzung, worin eine eingelagerte Verbindung, in der ein Oniumsalz eines Aminoalkoholderivats in die Schichten einer quellbaren geschichteten Verbindung eingeführt ist und der Zwischenschichtabstand 10–25 Å, gemessen durch Röntgenstrahlbeugung, ist, in einem thermoplastischen Harz fein dispergiert ist, wobei der Anteil der eingelagerten Verbindung, bezogen auf die Verbundharzzusammensetzung, im Bereich von 0,5–60 Gew.-% ist und die Menge an organischem Kation, das in der eingelagerten Verbindung ersetzt ist, 25–90 mÄq. pro 100 g ist.

2. Verbundharzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die quellbare geschichtete Verbindung ein Tonmineral ist, in dem die Zwischenschichtladungsdichte 40–100 Å<sup>2</sup>/Ladung ist, und sie durch organische Kationen gequollen werden kann.

3. Verbundharzzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die quellbare geschichtete Verbindung mindestens eine Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus ausdehnbarem Glimmer, Vermikulit und Smektit besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen