

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8204966**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Polyolefinehars-mengsel.**

⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C08L 51/06, C08F 255/00, C08F 4/38.

⑦1 Aanvrager: Mitsubishi Rayon Company Limited te Tokio.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.  
Octroobureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 8204966.

②2 Ingediend 23 december 1982.

③2 Voorrang vanaf 28 december 1981, 24 mei 1982, 24 mei 1982.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 212583/81 , 87779/82 , 87780/82 .

⑥2 - -

---

④3 Ter inzage gelegd 18 juli 1983.

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

---

Polyolefinehars-mengsel.

De uitvinding heeft betrekking op een samengesteld  
 5 materiaal met verbeterde eigenschappen, dat een gevormd produkt  
 met verschillende uitstekende eigenschappen kan geven.

Thermoplastische samengestelde materialen hebben  
 uitstekende mechanische en elektrische eigenschappen en onder-  
 zoek met het oog op toepassing als technische materialen is  
 in de laatste tijd in snelle ontwikkeling gekomen. Van polymeren,  
 10 die de samengestelde materialen vormen, hebben polyolefinen,  
 zoals polyethyleen, polypropyleen, enz. eigenschappen, zoals  
 een klein soortelijk gewicht, een goede vormbaarheid en ver-  
 werkbaarheid, een uitstekende chemische weerstand, enz. en  
 de toepassing van thermoplastische samengestelde materialen,  
 15 die als matrix polyolefinen bevatten, zal nu toenemen.

Daar polyolefinen, die de thermoplastische samen-  
 gestelde materialen niet-polaire polymeren zijn, beschikken  
 zij echter niet over een voldoende affiniteit voor glasvezels,  
 koolstofvezels, roet, mica, talk, aluminiumoxydevezels, silicium-  
 20 carbidevezels, aromatische polyamidevezels, enz. , die als  
 versterking worden gebruikt. Derhalve bestaat de behoefte aan  
 een thermoplastisch samengesteld materiaal met een verder ver-  
 betterde versterkende werking.

Er zijn vele onderzoeken verricht om een thermo-  
 25 plastisch samengesteld materiaal te ontwikkelen, dat aan de  
 bovengenoemde eis voldoet.

Zo beschrijft bijvoorbeeld de Japanse octrooiaan-  
 vrage (OPI) no. 74649/1977 (de term "OPI" betekent een gepubli-  
 ceerde, niet onderzochte Japanse octrooiaanvraag) een materi-  
 30 aal, dat is bereid door 0,2-2 gew.% polyacrylzuur te voegen  
 bij een samengesteld materiaal, bestaande uit 50-95 gew.delen  
 van een polyolefine en 5-50 gew.delen van een anorganische  
 vulstof. Men kan echter niet zeggen dat dit samengestelde  
 materiaal voldoende verbeterde eigenschappen heeft omdat de

affiniteit van het materixpolymeer voor de vulstof nog niet is verbeterd. De Japanse octrooiaanvraag (OPI) no. 45041/1980 en het Amerikaanse octrooischrift 3.862.265 beschrijven een samengesteld materiaal, samengesteld uit een entpolyolefine en een  
5 anorganische vulstof, verkregen door het mengen van een onverzadigd carbonzuur, een polyolefine en een anorganische vulstof, gevolgd door het onderwerpen van het mengsel aan een reactie onder verhitting en mengen in een extrusieinrichting. Dit samengestelde materiaal heeft een goede affiniteit van het ent-  
10 polyolefine voor de anorganische vulstof, maar onvoldoende vloeieigenschappen, daar het anorganische vezels bevat. Een gevormd produkt, dat uit dit samengesteld materiaal is vervaardigd, heeft derhalve geen voldoende slagvastheid. Derhalve bestaat de sterke behoefte aan materialen met verbeterde eigenschappen.  
15

De uitvinding beoogt derhalve een thermoplastisch samengesteld materiaal te verschaffen, dat een gevormd produkt kan geven met uitstekende mechanische eigenschappen (in het bijzonder slagvastheid), een klein soortelijk gewicht en een  
20 goede waterafstoting.

Voorts beoogt de uitvinding een samengesteld materiaal te verschaffen met een goede vormbaarheid als gevolg van de goede vloeieigenschappen ervan.

Het samengestelde materiaal volgens de uitvinding  
25 omvat een gemodificeerd polyolefine (dat wil zeggen een polyolefine, dat is gemodificeerd met een onverzadigd carbonzuur), een versterking en tenminste een polyfunktionele verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit een polyfunktioneel epoxyde, een polyfunktionele aminoverbinding en een polyfunktionele  
30 polyisocyanaatverbinding.

Het bij de uitvinding toegepaste gemodificeerde polyolefine kan worden verkregen door entpolymerisatie van een onverzadigd carbonzuur op een polyolefine en heeft een uitstekende affiniteit voor versterkingen in vergelijking met  
35 niet gemodificeerde polyolefinen.

Voorbeelden van polyolefinen, die worden gebruikt voor de bereiding van het gemodificeerde polyolefine, zijn polyethyleen, polypropyleen, poly(4-methylpenteen-1), ethyleen/vinylacetaatcopolymeer, ethyleen/ethylacrylaatcopolymeer, ethyleen/propyleen/dieencopolymeer enz. Als polypropyleen wordt gebruikt wordt een samengesteld materiaal met bijzonder uitstekende verschillende eigenschappen verkregen.

Het modificeermiddel, dat wordt gebruikt voor de bereiding van het gemodificeerde polyolefine, is een onverzadigd carbonzuur en voorbeelden daarvan zijn acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, maleinezuur en anhydriden van deze zuren. De hoeveelheid van deze modificeermiddelen, die wordt gebruikt, bedraagt 0,05-0,8 gew.delen en bij voorkeur 0,1-0,6 gew.delen per 100 gew.delen polyolefine.

Een gemodificeerd polyolefine, dat is bereid onder toepassing van een kleine hoeveelheid van het modificeermiddel, heeft niet voldoende affiniteit voor de versterking, waardoor het moeilijk wordt een samengesteld materiaal met uitstekende eigenschappen te bereiden. Indien anderzijds een gemodificeerd polyolefine wordt gebruikt onder toepassing van een grote hoeveelheid modificeermiddel, verloopt het modificeren van het polyolefine niet in voldoende mate en het gemodificeerde polyolefine bevat een grote hoeveelheid onomgezet modificeermiddel. Een dergelijk produkt heeft de neiging om in de loop van de tijd achteruit te gaan.

Het gemodificeerde polyolefine kan worden bereid door het mengen van een polyolefine, een modificeermiddel en een katalysator in vooraf bepaalde hoeveelheden en het verkregen mengsel 1-20 minuten bij 150-280<sup>o</sup> C te laten reageren. Als de reaktietemperatuur en/of de reaktietijd de bovengenoemde trajecten overschrijdt, vertoont het gemodificeerde polyolefine, dat wordt verkregen, ongunstige verkleuring of onnodige thermische ontleding.

Voorbeelden van de katalysatoren, die worden gebruikt voor de bereiding van de gemodificeerde polyolefinen,

omvatten benooylperoxyde, laurylperoxyde en ketal- of dialkylperoxyde, die een ontledingstemperatuur hebben, nodig voor het bereiken van de halfwaardetijd van 10 uur van tenminste 80° C. Specifieke voorbeelden van de ketal- of dialkylperoxydekatalysatoren zijn 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexaan, n-butyl 4,4-bis(t-butylperoxy)valeraat, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan, 2,2-bis(t-butylperoxy)butaan, 2,2-bis(t-butylperoxy)octaan, dicumylperoxyde, t-butylcumylperoxyde,  $\alpha, \alpha'$ -bis(t-butylperoxyisopropyl)benzeen, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexaan en 2,5-dimethyl-2,3-di(t-butylperoxy)hexyn-3.

Als het gemodificeerde polyolefine wordt bereid onder toepassing van ketalperoxyden als dialkylperoxyden met een ontledingstemperatuur, nodig voor het bereiken van de halfwaardetijd van 10 uur van tenminste 80° C, vertoont het een meer doeltreffend molekuulgewicht-verlagend effect in vergelijking met de gemodificeerde polyolefinen, die zijn bereid onder toepassing van andere katalysatoren. Derhalve heeft het samengestelde materiaal volgens de uitvinding, bereid onder toepassing van het gemodificeerde polyolefine, een uitstekende vormbaarheid. Bovendien vertoont bij kristallisatie van het polymeer bij de werkwijze voor het vormen van het samengestelde materiaal volgens de uitvinding, het gemodificeerde polyolefine, bereid door gebruik te maken van de genoemde ketalperoxyde of dialkylperoxyde en benzoylperoxyde in een gewichtsverhouding van 10/1 tot 1/10, bij voorkeur 1/6 tot 6/1, het effect van het tegengaan van de groei van de korrels en als gevolg daarvan kan een materiaal worden verkregen met goede eigenschappen (een bolletjesafmeting van 50  $\mu$  of minder, bij voorkeur 5-30  $\mu$ ).

De gebruikte hoeveelheid katalysator bedraagt 0,03-3 gew.delen, bij voorkeur 0,05-1 gew.deel per 100 gew.delen polyolefine.

Als modificeringsreactie voor de polyolefine kan een oplossings-reaktiemerkwijze onder toepassing van een oplosmiddel als reaktiemedium worden toegepast, of een werkwijze, waarbij de reactie wordt uitgevoerd onder smelten en verhitten.

Uit het oogpunt van het voorkomen van onnodige verkleuring van het verkregen gemodificeerde polyolefine, het voorkomen van onnodige verlaging van het molekulgewicht van het polyolefine en de keuze van een geschikte reaktietijd, verdient het de voor-  
5 keur te werken onder verhitting en smelten met gebruik van een extrusieinrichting als een reaktor.

Polyfunktionele epoxyverbindingen, die bij de onderhavige uitvinding worden toegepast, zijn verbindingen met twee of meer epoxygroepen in het molekuul. Voorbeelden  
10 daarvan zijn een epoxyverbinding van het bisfenol A type, een epoxyverbinding van het bisfenol F type, een epoxyverbinding van het alifatische ester type, een epoxyde van het novolak type, een epoxyde van het isocyanunaat type enz. Specifieke voorbeelden zijn condensaten van bisfenol A en epichloorhydrine,  
15 polyglycidyl ethers van polyolen, zoals ethyleenglycol, propyleenglycol, polyethyleenglycol, glycerol, neopentylglycol, trimethylthylolpropan en sorbitol; triglycidylisocyanuraat, N-methyl-N',N''-diglycidylisocyanuraat en triglycidylcyanuraat. Het molekulgewicht van deze polyfunktionelen is, hoewel niet  
20 van zeer groot belang, ongeveer 4000 of minder.

Polyfunktionele aminen, die bij de onderhavige uitvinding worden toegepast, zijn verbindingen met twee of meer aminogroepen in het molekuul. Specifieke voorbeelden daarvan zijn hexamethyleendiamine, tetramethyleendiamine, methaxyleen-  
25 diamine, diaminodifenylmethaan, diaminodifenylnsulfon, 3,3'-diaminobenzidine, isoftaalzuurhydrazide, diaminodifenyloether, nanomethyleendiamine en diethyleentetramine.

Polyfunktionele isocyanaten zijn verbindingen met twee of meer isocyanaatgroepen in het molekuul. Voorbeelden  
30 daarvan zijn tetramethyleendiisocyanaat, toluidinediisocyanaat, difenylmethaandiisocyanaat, naftaleendiisocyanaat en hun polyisocyanaten, verkregen door ze te verlengen met behulp van een ketenverlengend middel. Van deze polyfunktionele verbindingen hebben polyepoxyden met een cyanur- of isocyanurring een grote  
35 reaktiviteit ten opzichte van het gemodificeerde polyolefine

bij de werkwijze voor het bereiden van het samengestelde  
materiaal volgens de uitvinding en een gevormd produkt, bereid  
uit het aldus verkregen samengestelde materiaal heeft een  
buitengewoon goede slagvastheid in vergelijking met andere ge-  
5 vormde produkten.

Polyfunktionele epoxyden, polyfunktionele aminen  
en polyfunktionele isocyanaten kunnen afzonderlijk of als  
combinatie worden toegepast, waarbij de hoeveelheid van ieder  
0,03-5 gew.% bedraagt per gewichtshoeveelheid van het gemodifi-  
10 ceerde polyolefine, maar de totale hoeveelheid bedraagt niet  
meer dan 10 gew.% per gewichtshoeveelheid van het gemodificeerde  
polyolefine.

Gevormde produkten, vervaardigd uit het samen-  
gestelde materiaal, dat tenminste een van deze polyfunktionele  
15 aminen, polyfunktionele isocyanaten en polyfunktionele epoxyden  
volgens de uitvinding bevat, hebben een uitstekende sterkte-  
karakteristiek in vergelijking met gevormde produkten, vervaar-  
digd uit samengestelde materialen, die deze polyfunktionele  
verbindingen niet bevatten.

Versterkingen, die bij de onderhavige uitvinding  
20 worden gebruikt, zijn vezelmaterialen, zoals glasvezel, kool-  
stofvezels, grafietvezels, aromatische polyamidevezels, silicium-  
carbidevezels, vezels van het polysulfon-type, polyetherketon-  
vezels, aluminiumoxydevezels, kaliumtitanaatvezels, asbestvezels,  
25 boorvezels, metaalvezels enz. Vezels met een lengte van 5 mm of  
minder en bij voorkeur 0,01-3 mm verdienen de voorkeur.

Andere bruikbare versterkingen zijn poedervormige  
of vlokachtige materialen, als glasvlokken, talk, mica, kaolien,  
klei, diatomeënaarde, calciumcarbonaat, calciumsulfaat, magne-  
30 siumoxyde, roet, titaanoxyde, metaalpoeders, aluminiumoxyde,  
grafiet, "witte" koolstof, wollastoniet, molebdeensulfide en  
wolfraamdisulfide. Deze versterkingen worden alleen of in  
combinatie in het gemodificeerde polyolefine opgenomen in een  
hoeveelheid van 5-80 gew.% per gewichtshoeveelheid gemodificeerd  
35 polyolefine. Als de hoeveelheid versterking te klein is, kan geen

voldoende versterkend effect worden bereid. Indien anderzijds de hoeveelheid versterking te groot is, gaat de vormbaarheid van het samengestelde materiaal achteruit en hebben ook de mechanische eigenschappen van een uit het samengestelde materiaal vervaardigd gevormd produkt de neiging achteruit te gaan.

Andere thermoplastische kunststoffen, bijvoorbeeld technische kunststoffen, zoals polyamide, niet gemodificeerde polyolefinen, polyesters, polycarbonaten, polyacetalen en polysulfonen kunnen desgewenst in het samengestelde materiaal volgens de uitvinding worden opgenomen.

Het samengestelde materiaal volgens de uitvinding wordt bereid door het mengen van een gemodificeerd polyolefine, ten minste een verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit polyfunktionele epoxyde, polyfunktionele aminen en polyfunktionele isocyanaten en een versterking in de eerdergenoemde hoeveelheden. Het samengestelde materiaal kan tot het gewenste gevormde produkt worden gevormd door spuitgieten of dergelijke.

De vormbaarheid van het samengestelde materiaal volgens de uitvinding is beter dan die van soortgelijke soorten van de gebruikelijke samengestelde materialen. Er wordt aangenomen dat een gevormd produkt, vervaardigd uit het samengestelde materiaal volgens de uitvinding een voldoende verbeterde slagvastheid heeft in vergelijking met een produkt, vervaardigd uit soortgelijke typen gebruikelijke samengestelde materialen.

De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van de volgende niet beperkende voorbeelden. Tenzij anders aangegeven zijn alle percentages, gewichten, verhoudingen en dergelijke uitgedrukt in gewicht.

#### 30 Voorbeeld I

Bij 100 gew.delen van polypropyleenpoeders met een inherente viscositeit van 1,5 (gemeten in een tetraline-oplossing bij 135<sup>o</sup> C) werden modificeermiddelen en peroxyden gevoegd in de hoeveelheden volgens tabel A en het mengsel werd gemengd in een Henschel menger. Het mengsel werd vervolgens



geleid in een extrusiereaktor met een diameter 30 en  $L/D = 25$  en in gemengde toestand gemodificeerd onder verhitting en smeltend bij een reaktietemperatuur van  $230^{\circ} \text{C}$  gedurende een reaktietijd van 7 minuten. Het onomgezet modificeermiddel  
5 werd verwijderd door de druk aan de aflaatopening van de extrusieinrichting te verlagen en daarna werd het reaktiemengsel geextrudeerd tot persstukjes ter verkrijging van de gemodificeerde polyolefinen.

Bij 100 gew.delen van de verkregen gemodificeerde  
10 polyolefine-persstukjes werden steeds de genoemde hoeveelheden versterkingen en polyfunktionele verbindingen volgens tabel A gevoegd. Het mengsel werd gemengd in een tuimelinrichting en in gesmolten vorm in een extrusieinrichting gemengd en daaruit geextraheerd tot persstukjes van de samengestelde materialen.

15 Deze samengestelde materialen werden gevormd tot drie soorten gevormde produkten, namelijk platen met no. 1 "dumbbell",  $125 \times 12,5 \times 3,2$  (mm) en  $125 \times 12,5 \times 6,4$  (mm) onder toepassing van een schroef in-lijn type spuitmachine onder vormomstandigheden van een cilindertemperatuur van  $220^{\circ} \text{C}$   
20 en een vormtemperatuur van  $60^{\circ} \text{C}$ .

De resultaten verkregen door het bepalen van de verwerkingseigenschappen van de samengestelde materialen en de mechanische eigenschappen van de daaruit verkregen gevormde produkten onder de volgende omstandigheden zijn vermeld in  
25 tabel A.

Smeltvloeiindex (vorm-vloeiindex):

ASTM-D-1238, belasting 2,16 kg, temperatuur  
30  $230^{\circ} \text{C}$

Izod slagvastheid: ASTM-D-256

Warmte-vervormingstemperatuur (hierna aangeduid als HDT): ASTM-D-648

Verhouding van verbetering in sterkte

Buigsterkte van gevormd produkt, vervaardigd uit  
35 =  $\frac{\text{samengesteld materiaal}}{\text{buigsterkte van gevormd produkt, vervaardigd uit}}$

samengesteld materiaal, dat geen polyfunktionele verbinding bevat.

Tabel A

5

Proef no.

	1	2	3	4	5
10	Samenstelling van samenge- steld mate- <u>riaal</u> Polypropyleen gew.delen				
15	100	100	100	100	100
	Peroxyde soort				
	--	benzoyl- peroxyde	--	benzoyl- peroxyde	benzoyl- peroxyde
20	Gewichts- delen				
	--	0,3	--	0,3	0,3
	Modificeer- middel Soort				
25	--	maleine- zuuranhy- dride	--	maleine- zuuranhy- dride	maleine- zuuran- hydride
30	Gewichts- delen				
	--	0,3	--	0,3	0,3
	Polyfunktio- nele verbin- ding Soort				
35	--	--	Hexa-	Hexa-	Hexa-

8204966

(vervolg) Tabel A

	1	2	3	4	5	
5				methyleen- diamine	methyleen- diamine	methy- leen- diamine
	Gewichtsdelen	--	--	0,3	0,3	3,0
10	Versterking Soort	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel
	Gewichts- delen	25	25	25	25	25
15	Mechanische eigenschap van gevormd produkt					
20	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	770	1,140	820	1,470	1,540
	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,8	8,8	8,8	8,8	8,7
25	Izod slag- vastheid (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	15	18	16	31	33
30	HDT (°C)	145	148	145	147	143
	Verhouding van verbetering in sterkte (ver- houding)	1,0	1,5	1,1	1,9	2,0
35	Opmerking	1,0 vergelijkend voorbeeld	"	"	uitvinding	uitvinding

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef no.				
		6	7	8	9	10
5	Samenstelling van samenge- steld materi- aal					
10	Polypropyleen gew.delen	100	100	100	100	100
	Peroxyde					
	Soort	benzoyl- peroxy- de	benzoyl- peroxy- de	benzoyl- peroxy- de	benzoyl- peroxy- de	benzoyl- peroxy- de
15	Gew.delen	0,3	0,3	1,0	0,3	1,0
	Modificeer- middel					
20	soort	maleine- zuur- anhydride	acryl- zuur	acryl- zuur	acryl- zuur	acryl- zuur
25	Gew.delen	0,3	0,3	0,7	0,3	0,7
	Polyfunktio- nele verbin- ding					
30	Soort	diamino- difenyl- ether	--	--	hexa- methy- leen- diamine	hexa- methy- leen- diamine
35	Gew.delen	0,5	--	--	0,3	0,3

(vervolg) Tabel A

		Proef no.				
		6	7	8	9	10
5	Versterking Soort	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel	koolstof- vezel
10	Gew.delen	25	25	25	25	25
15	Mechanische eigenschap van gevormd <u>produkt</u> Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,460	1,160	1,230	1,460	1,570
20	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,7	8,6	8,6	8,7	8,8
25	Izod slag- vastheid (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	28	17	19	29	27
	HDT (° C)	145	148	147	147	149
30	Verhouding van verbetering in sterkte (ver- houding)	1,9	1,5	1,6	1,9	2,0
35	<u>Opmerking:</u>	uitvin- ding	vergelij- kend voor- beeld	vergelij- kend voor- beeld	uit- vinding	uit- vinding

(vervolg) Tabel A

		Proef no.				
		11	12	13	15	16
5	Samenstelling van samenge- steld materi- aal					
	<u>Polypropyleen</u>					
10	Gew.delen	100	100	100	100	100
	Peroxyde					
	Soort	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde
15	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Modificeer- middel					
20	Soort	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride
	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
25	Polyfunktio- nele verbin- ding					
	Soort	2,4-To- lueen- diiso- cyanaat	4,4'- Difenyl- methaan	Trigly- cidyl- isocya- nuraat	Bisfe- nol A diglyci- dylether	Neopen- tylglycol diglycy- dylether
30	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
35						

(vervolg) tabel A

		Proef no.				
		11	12	13	15	16
5	Versterking					
	Soort	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel
	Gew.delen	25	25	25	25	25
10	Mechanische eigenschap van gevormd <u>produkt</u>					
15	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,530	1,550	1,580	1,460	1,500
	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,4	8,6	8,9	8,6	8,7
20	Izod slag- sterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	34	33	32	28	30
25	HDT (°C)	146	145	151	150	151
	Verhouding van verbetering in sterkte (ver- houding)	2,0	2,0	2,1	1,9	1,9
30	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Uit- vinding	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding
35						

(vervolg) tabel A

		Proef No.			
		17	18	19	20
5	Samenstelling van samengesteld ma- teriaal				
	Polypropyleen				
10	Gew.delen	100	100	100	100
	Peroxyde				
	Soort	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde
15	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
	Modificeer- middel				
20	Soort	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Acrylzuur
	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
25	Polyfunctio- nele verbin- ding				
	Soort	--	Triglyci- dylisocy- anuraat	Hexamethy- leendia- mine	Hexamethy- leendia- mine
30	Gew. delen	--	0,3	0,3	0,3
35					



(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		17	18	19	20
5	Versterking				
	Soort	Glasvezel	Gals- vezel	Glas- vezel	Glas- vezel
10	Gew.delen	25	25	25	25
	Mechanische eigenschap van gevormd 15 <u>produkt</u>				
	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,080	1,330	1,280	1,250
20	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	5,3	5,5	5,4	5,3
	Izod slagsterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	20	25	27	28
25	HDT (° C)	145	144	145	148
	Verhouding van verbetering in sterkte 30 (verhouding)	1,2	1,5	1,5	1,4
	<u>Opmerking</u>	Verge- lijkend voorbeeld	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding

35

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		21	22	23	24
5	Samenstelling van samengesteld <u>materiaal</u> Polypropyleen				
10	Gew.delen	100	100	100	100
	Peroxyde				
	Soort	Benzoyl- peroxyde	--	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde
15	Gew.delen	0,3	--	0,3	0,3
	Modificeer- middel				
20	Soort	Acrylzuur	--	Maleine- zuuran- hydride	Maleinezuur- anhydride
	Gew.delen	0,3	--	0,3	0,3
25	Polyfunktio- nele verbin- ding				
	Soort	Triglyceryl- isocyanu- raat	--	--	4,4-difenyl- methyleen- diisocyanaat
30	Gew.delen	0,3	--	--	0,5
35					

8204966

## (vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		21	22	23	24
5	Versterking				
	Soort	Koolstof- vezel	Talk	Talk	Talk
	Gew. delen	25	25	25	25
10	Mechanische eigenschap van gevormd produkt				
15	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,600	430	500	560
	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,5	4,3	4,3	4,3
20	Izod slag- sterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	30	10	10	19
	HDT (° C)	149	80	80	82
25	Verhouding van verbetering in sterkte (verhouding)	2,1	1,0	1,0	1,3
30	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Vergelij- kend voorbeeld	Vergelij- kend voorbeeld	Uitvin- ding
35					

(vervolg) tabel A

		Proef No.			
		25	26	27	28
5	Samenstelling van samenge- steld materi- aal				
	<u>Polypropyleen</u>				
10	Gew.delen	100	100	100	100
	Peroxyde				
	Soort	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde
15	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,7
	Modificeer- middel				
20	Soort	Maleinezuur- anhydride	Maleinezuur- anhydride	Maleinezuur- anhydride	Maleinezuur- anhydride
	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
25	Polyfunktio- nele verbin- ding				
	Soort	Triglyceryl- isocyanuraat	Triglyceryl- isocyanuraat	Triglyceryl- isocyanuraat	Triglyceryl- isocyanuraat
30	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
	Versterking				
35					

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		25	26	27	28
5	Soort	Talk	Glas- vezel	Talk/kool- stofvezel = 1/1	Koolstof- vezel
10	Gew.delen	25	25	50	25
15	Mechanische eigenschap van gevormd <u>produkt</u>				
	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	540	1,320	1,530	1,640
20	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	4,5	5,4	10,1	8,2
25	Izod slag- sterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	17	27	29	32
	HDT (° C)	80	148	149	149
30	Verhouding van verbetering in sterkte (verhouding)	1,3	1,5	2,0	2,1
35	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		29	30	31	32
5	Samenstelling van samenge- steld materi- aal				
	<u>Polypropyleen</u>				
10	Gew.delen	100	100	100	100
	Peroxyde				
	Soort	1,1-Bis(t- butylperoxy)-	2,5-Di- methyl-	Benzoyl- peroxyde	* 1
15		3,3,3-tri- methylcyclo- hexaan	2,4-di(t- butylper- oxy)-hexyn- 3		
	Gew.delen	0,2	0,2	0,	0,2
20	Modificeer- middel				
	Soort	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	Maleinezuur- anhydride
25					
	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
	Polyfunctio- nele verbin- ding				
30	Soort	Triglyci- dylisocya- nuraat	Triglyci- dylisocya- nuraat	Triglyci- dylisocya- nuraat	Triglycidyl- isocyanuraat
35	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		29	30	31	32
5	Versterking				
	Soort	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel
	Gew.delen	25	25	25	25
10	Mechanische eigenschap van gevormd produkt				
15	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,480	1,450	770	1,500
	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,7	8,7	8,4	8,6
20	Izod slagsterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	29	20	11	35
	HDT (° C)	144	146	141	148
25	Verhouding van verbetering in sterkte (verhouding)	1,9	1,4	1,0	1,9
30	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Vergelij- kend voor- beeld	Uitvinding
	<u>MFI</u>		39,9	6,1	
35	Bolletjesaf- meting (µ)	100	100	100	100

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef no.			
		29	30	31	32
5	Vormbaarheid tot vlakke plaat met <u>dikte van 1 mm</u>	Beter	Best	Slecht	Beter

(vervolg) Tabel A

		Proef no.				
		33	34	35	36	37
15	Samenstelling van samengesteld <u>materiaal</u> Polypropyleen					
	Gew.delen	100	100	100	100	100
20	Peroxyde Soort	* 2	*2	--	Benzoyl- peroxyde	Benzoyl- peroxyde
	Gew.delen	0,2	0,2	--	0,2	0,2
25	Modificeer- middel Soort	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride	--	Maleine- zuuran- hydride	Maleine- zuuran- hydride
30	Gew.delen	0,3	0,3	--	0,3	0,3
35	Polyfunktio- nele verbin- ding Soort	Triglyci- dylisocya-	Triglyci- dylisocya-	Triglyci- dylisocya-	Triglyci- dylisocya-	Hexa- methyleen-



(vervolg) Tabel A

		Proef No.				
		33	34	35	36	37
5		nuraat	nuraat	nuraat	nuraat	diamine
	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6
10	Versterking Soort	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel
	Gew.delen	25	25	25	25	25
15	Mechanische eigenschap van <u>gevormd produkt</u> Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,560	1,470	750	1,750	1,520
20	Buigmodulus	8,7	8,6	8,3	8,6	8,5
25	Izod Slagsterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	33	17	13	40	33
	HDT (° C)	149	145	141	145	144
30	Verhouding van verbetering in sterkte (ver- houding)	2,0	1,9	1,0	1,3	1,0
35	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Vergelij- kend voor- beeld	Uitvin- ding	Uitvin- ding

(vervolg) Tabel A

		Proef no.				
		33	34	35	36	37
5	<u>MFI</u>			5,6		
	<u>Bolletjesafmeting (<math>\mu</math>)</u>	10	100	100	10	10
10	<u>Vormbaarheid tot vlakke plaat met dikte van 1 mm</u>	Beter	Beter	Slecht	Goed	Goed

  

		Proef No.			
		38	39	40	41
20	<u>Samenstelling van samengesteld materiaal</u>				
	Polypropyleen				
	Gew.delen	100	100	100	100
25	<u>Peroxyde</u>				
	Soort	Benzoyl-peroxyde	*1	*1.	*1
	Gew.delen	0,2	0,2	0,2	0,2
30	<u>Modificeermiddel</u>				
	Soort	Maleinezuur-anhydride	Maleinezuur-anhydride	Maleinezuur-anhydride	Maleinezuur-anhydride

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		38	39	40	41
5	Gew.delen	0,3	0,3	0,3	0,3
	Polyfunktionele verbinding				
10	Soort	Bisfenol A diglycidyl- ether	Triglycidyl- isocyanuraat	Hexamethyl- eendiamine	Bisfenol A diglycidyl- ether
	Gew.delen	0,6	0,6	0,6	0,6
15	Versterking				
	Soort	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel	Koolstof- vezel
20	Gew.delen	25	25	25	25
	Mechanische eigenschap van <u>gevormd produkt</u>				
25	Buigsterkte (kg/cm <sup>2</sup> )	1,510	1,700	1,480	1,470
	Buigmodulus (x10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	8,7	8,7	8,6	8,6
30	Izod Slagsterkte (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	30	38	30	29
	HDT (° C)	146	146	145	146
35					

8204966

(vervolg) Tabel A

		Proef No.			
		38	39	40	41
5	Verhouding van verbetering in sterkte (verhouding)	2,0	2,2	1,9	1,9
10	<u>Opmerking</u>	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding	Uitvin- ding
15	<u>MFI</u> <u>Bolletjes- afmeting (<math>\mu</math>)</u>	10	10	10	10
20	<u>Vormbaarheid tot vlakke plaat met dikte van 1 mm</u>	Goed	Best	Best	Best

Opmerkingen:

- 25 \*1: Een mengsel van benzoylperoxyde en 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan (1:1)
- \*1: Een mengsel van benzoylperoxyde en 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyn-3 (1:1).

30 Voorbeeld II

Bij 100 gew.delen polypropyleenpoeders met een inherente viscositeit van 2,0 (gemeten in een tetralineoplossing van 135° C) werden telkens gevoegd peroxyden als vermeld in tabel B en 0,3 delen maleinezuuranhydride als modificeermiddel en

35

het mengsel werd gelijkmatig in de Henschelmenger gemengd. Het mengsel werd daarna onderworpen aan een verhittings-smeltreactie onder omstandigheden van reaktietemperatuur  $250^{\circ}$  C en een reaktietijd van 7 minuten.

- 5 De resultaten verkregen door bepaling van de inherente viscositeit van de aldus verkregen gemodificeerde polypropylenen zijn aangegeven in de volgende tabel B.

10

Tabel B

Peroxide	Inherente viscositeit					
	Toegevoegde hoeveelheid peroxyde					
	0	0,05	0,1	0,3	0,4	0,8
Benzoylperoxyde	1,75	1,73	1,70	1,62	1,6	1,56
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan	1,75	1,45	1,3	1,00	0,95	--
Dicumylperoxyde	1,75	1,08	1,32	1,08	0,98	--
Benzoylperoxyde/1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan (mengsel met gewichtsverhouding 1:1)	1,75	--	1,31	1,09	--	--

Hoewel de uitvinding in bijzonderheden aan de hand van specifieke uitvoeringsvormen is beschreven, zal het duidelijk zijn dat verschillende veranderingen en modificaties kunnen worden aangebracht zonder daardoor buiten het kader en  
5 de omvang van de uitvinding te komen.

C O N C L U S I E S

1. Polyolefineharsmengsel met het kenmerk dat dit een polyolefine bevat, dat met een onverzadigd carbonzuur is gemodificeerd, alsmede tenminste een bestanddeel, gekozen uit de groep bestaande uit polyepoxyde, polyisocyanaten en polyaminen en een versterker.

2. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1 met het kenmerk dat dit omvat het gemodificeerde polyolefine, 10 gew.% of minder, berekend op het gewicht van het gemodificeerde polyolefine, van tenminste een polyfunktionele verbinding, gekozen uit de groep bestaande uit polyepoxyde, polyisocyanaten en polyamiden, waarbij iedere hoeveelheid daarvan 0,03-5 gew.% bedraagt en 5-80 gew.%, berekend op het gewicht van het gemodificeerde polyamine, van de versterking.

3. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1 met het kenmerk dat het gemodificeerde polyamine wordt bereid onder toepassing van tenminste een katalysator voor de modificering, gekozen uit de groep bestaande uit ketalperoxyde en dialkylperoxyde met een ontledingstemperatuur, nodig voor het bereiken van de halfwaardetijd van 10 uur van tenminste 80° C.

4. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1 met het kenmerk dat het gemodificeerde polyolefine wordt bereid met een gemengd katalysatorsysteem voor het modificeren, omvattende tenminste een bestanddeel, gekozen uit de groep van ketalperoxyde en dialkylperoxyde met een ontledingstemperatuur, nodig voor het bereiken van de halfwaardetijd van 10 uur van tenminste 10° C en benzoylperoxyde.

5. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 4 met het kenmerk dat de gewichtsverhouding van tenminste een bestanddeel, gekozen uit de groep van ketalperoxyden en dialkylperoxyden, tot benzoylperoxyde in het gemengde katalysatorsysteem ligt tussen 1/10 en 10/1.

6. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1



met het kenmerk dat het gemodificeerde polyolefine wordt bereid door onder verhitting smelten van het onverzadigde carbonzuur, het polyolefine en de polyfunktionele verbinding bij aanwezigheid van een katalysator van het peroxyde type.

5                   7. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 6  
met het kenmerk dat het gemodificeerde polyolefine wordt bereid onder toepassing van een reaktor van het extrusietype als reaktor.

10                   8. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 3  
met het kenmerk dat de ketal- of dialkylperoxydekatalysator tenminste een bestanddeel is, gekozen uit de groep bestaande uit 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexaan, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexaan, n-butyl 4,4-bis(t-butylperoxy)-valeraat, 2,2-bis(t-butylperoxy)butaan, 2,2-bis(t-butylperoxy)-  
15                   octaan, di-t-butylperoxyde, t-butylcumylperoxyde, dicumylperoxyde,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butylperoxyisopropyl)benzeen en 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyn-3.

                    9. Polyolefineharsmengsel\* volgens conclusie 4  
met het kenmerk dat het gemodificeerde polyolefine een bolletjes-  
20                   afmeting heeft van 50  $\mu$  of minder.

                    10. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1  
met het kenmerk dat de versterking bestaat uit anorganische vezels of aromatische polyamidevezels.

25                   11. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1  
met het kenmerk dat de versterking bestaat uit tenminste een bestanddeel uit de groep, bestaande uit glasvlokken, talk, calciumcarbonaat, magnesiumoxyde, klei, mica en roet.

                    12. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 2  
met het kenmerk dat de funktionele verbinding een polyepoxyde  
30                   is met een isocyanuraat- of cyanuraatring.

                    13. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 10  
met het kenmerk dat de versterking bestaat uit koolstofvezels.

35                   14. Polyolefineharsmengsel volgens conclusie 1  
met het kenmerk dat de verbeteringsverhouding van de sterkte van een gevormd produkt, vervaardigd uit een mengsel, bestaande

uit de gemodificeerde polyolefine en een versterking tot die van een gevormd produkt, vervaardigd uit een polyolefineharsmengsel, bestaande uit een niet gemodificeerd polyolefine en een versterking, tenminste 1,5 bedraagt.

5

8204966