



Nederland

⁽¹²⁾ A **Terinzagelegging** ⁽¹¹⁾ **8801593**

⁽¹⁹⁾ NL

- ⁽⁵⁴⁾ **Polyamidesamenstellingen.**
- ⁽⁵¹⁾ Int.Cl⁵: C08L 77/00.
- ⁽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. 8801593.
- ⁽²²⁾ Ingediend 23 juni 1988.
- ⁽³²⁾ --
- ⁽³³⁾ --
- ⁽³¹⁾ --
- ⁽⁶²⁾ --

- ⁽⁴³⁾ Ter inzage gelegd 16 januari 1990.

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

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Wilhelmus A.M. Debets te Sittard

Herman A.J. Schepers te Stein

-1- (13)

PN 5969

POLYAMIDESAMENSTELLINGEN

De uitvinding heeft betrekking op polyamidesamenstellingen op basis van polyamide en daaraan ondergeschikte hoeveelheden van een elastomeer met ten opzichte van het polyamide reactieve groepen.

In US-A-4.174.358 zijn polyamidesamenstellingen met verbeterde slagvastheden beschreven, die een component bevatten die een elastomeer kan zijn en die aan het polyamide gehecht moet zijn. Volgens die octrooipublicatie is het mechanisme van de hechting niet geheel duidelijk en kan de hechting worden verkregen door bindingen die uiteenlopen van waterstofbruggen tot covalente bindingen. Blijkbaar dient een dergelijke component ten opzichte van het polyamide reactieve groepen te bevatten.

De behoefte aan polyamiden met verbeterde slagvastheid bestaat reeds lang en er zijn dan ook reeds vele en velerlei voorstellen gedaan om de slagvastheid van polyamiden te verbeteren. Polyamidesamenstellingen met als slagvastheidsverbeteraar een elastomeer met reactieve groepen zijn ook beschreven in EP-A-194.705.

De in de bovengenoemde octrooipublicaties beschreven polyamidesamenstellingen bezitten weliswaar een meer dan voldoende slagvastheid, maar de eigenschappen bij verhoogde temperaturen laten te wensen over.

De zogenaamde hoge temperatuureigenschappen zijn bij kunststoffen en meer in het bijzonder bij polyamiden en polyamidemengsels, behalve van het materiaal zelf, afhankelijk van de aard van de temperatuurbelasting en van de omstandigheden waaronder de temperatuurbelasting plaats vindt. Het is van belang in welke mate de mechanische en fysische eigenschappen bij verhoogde temperaturen behouden blijven of veranderen en bij welke temperaturen die eigenschappen significant

8801593.

verslechteren.

5 Zo wordt wel als maat voor de temperatuurgevoeligheid van de stijfheid van het materiaal de vervormingstemperatuur volgens de ASTM-norm D-648 gemeten. Daarbij wordt de temperatuur gemeten waarbij een staaf van een kunststof materiaal met een rechthoekige doorsnede onder een bepaalde belasting een doorbuiging bereikt van 0,25 mm. Deze vervormingstemperatuur wordt veelal aangeduid als HDT (Heat Distortion Temperature).

10 Een maat voor het verloop van de eigenschappen bij verhoogde temperaturen is ook de torsiemodulus bij verschillende temperaturen. De torsiemodulus wordt gemeten met een torsiedempingsmeter bij een frequentie van 0,2153 Hz en met een opwarmsnelheid van 1°C/min. De waarden van de torsiemodulus bij 80°C en bij 100°C worden geregistreerd.

15 Door polyamiden te modificeren met een slagvastheidsverbeteraar, zoals dat bijvoorbeeld bekend is uit de hiervoor genoemde octrooipublicaties, worden de vervormingstemperatuur (HDT) en de torsiemodulus ongunstig beïnvloed. Dat is een ernstig nadeel, want bij verhoogde temperaturen laten de eigenschappen van polyamiden als zodanig reeds te wensen over.

20 De meestal aanmerkelijke verbetering van de slagvastheid van polyamiden gaat gepaard met een ongewenste verslechtering van de reeds te wensen overlatende eigenschappen bij verhoogde temperaturen van de polyamiden zelf.

25 Er bestaat daarom een grote behoefte aan polyamidesamenstellingen met zowel goede slagvastheden als goede hoge temperatuureigenschappen.

30 Het doel van de uitvinding is dan ook om slagvaste polyamidesamenstellingen te verschaffen met verbeterde eigenschappen bij verhoogde temperaturen.

Gevonden werd dat polyamidesamenstellingen die bestaan uit:

- a) meer dan 45 gew.% polyamide,
- b) 3-35 gew.% van een elastomeer met ten opzichte van het polyamide reactieve groepen,

8801593.

- c) 3-30 gew.% van een copolymeer van een vinylaromatische verbinding en maleïnezuuranhydride met een molecuulgewicht van ten minste 50.000 en een maleïnezuuranhydridegehalte van 8-30 gew.%, goede slagvastheden bezitten en bovendien goede, althans verbeterde hoge temperatuureigenschappen bezitten.

De in de samenstellingen volgens de uitvinding aanwezige polyamiden zijn algemeen bekend. Ze bezitten een molecuulgewicht van ten minste 5000 en zijn condensatieprodukten van dicarbonsuren met 4-12 koolstofatomen met diaminen met 4-14 koolstofatomen of van lactamen. Gebruikelijke polyamiden zijn bijvoorbeeld: polyhexamethyleenadipamide (nylon 6,6), polyhexamethyleenazelamide (nylon 6,9), polyhexamethyleensebacamide (nylon 6,10), polyhexamethyleenlauramide (nylon 6,12), polytetramethyleenadipamide (nylon 4,6), polycaprolactam (nylon 6), polylaurinolactam (nylon 12) en dergelijke. Ook polycondensaten van twee of meer dicarbonsuren en/of twee of meer diaminen, alsmede mengsels van twee of meer polyamiden kunnen de polyamidecomponent van de onderhavige samenstellingen vormen. Bij voorkeur bestaat de polyamidecomponent geheel of grotendeels uit nylon 4,6; nylon 6,6 of nylon 6. Ook copolymere amiden, zoals polyamide-imiden of polyester-amiden zijn toepasbaar in samenstellingen volgens de uitvinding.

De in US-A-4.174.358 geopenbaarde slagvastheidsverbeteraars omvatten elastomeren met reactieve groepen en dergelijke slagvastheidsverbeteraars kunnen de component b) van de onderhavige samenstellingen zijn.

Het criterium van de component b) is dat deze elastomere eigenschappen bezit. Afgezien van het vereiste dat de component b) reactieve groepen bevat is voor het overige de molecuulstructuur niet van belang. Elke grootmoleculige verbinding met elastomere eigenschappen is toepasbaar. Het elastomeer kan bijvoorbeeld gekozen zijn uit de groep van de algemeen bekende etheen-propeen-copolymeren, etheen-propeen-dieen-terpolymeren, polyisobuteenrubbers, polyisoprenen en polybutadienen, maar andere elastomeren zijn evenzeer toepasbaar. Het elastomeer moet gemodificeerd zijn met reactieve groepen, bijvoorbeeld door het enten van een verbinding met reactieve groepen. Reactieve

8801593

groepen zijn bijvoorbeeld de carboxyl-, anhydride-, sulfonzuur- of zuurchloridegroep. Bij voorkeur zijn de reactieve groepen carboxyl- of zuuranhydridegroepen.

De hiervoor genoemde elastomeren zijn algemeen bekend, zodat
5 een verdere beschrijving daarvan achterwege kan blijven. De daarop te enten verbinding bevat bij voorkeur ten minste twee carboxylgroepen of daarin omzetbare groepen, zoals bijvoorbeeld: maleïnezuur, fumaarzuur, itaconzuur, citraconzuur, mesaconzuur, de anhydriden van maleïnezuur, itaconzuur en citraconzuur, monoalkylesters van de genoemde zuren,
10 waarbij de alkylgroep bij voorkeur 1 of 2 koolstofatomen bevat, bicyclo-(2,2,1)-hept-5-~~een~~-2,3-dicarbonzuuranhydride. In het algemeen is het gewenst dat 0,1-10 gew.% en bij voorkeur 0,5-5 gew.% van één of meer van de hiervoor genoemde verbindingen is geënt. Dergelijke reactieve groepen bevattende elastomeren zijn op zichzelf bekend, zodat
15 een verdere bespreking daarvan in dit kader achterwege kan blijven. Uitvoeringsvormen van een dergelijke modificatie zijn beschreven in EP-A-125.739.

De slagvastheid verbeterende component b) kan ook een produkt zijn, dat verkregen wordt door enten van één of meer reactieve groepen
20 op een mengsel van 5-95 gew.% rubberachtig etheenpolymeer en 95-5 gew.% propeenpolymeer, zoals meer in bijzonderheden beschreven in aanvraagsters eerdere octrooiaanvraag EP-A-194.705. De reactieve groepen kunnen onder meer worden verkregen door op een dergelijk mengsel een meerbasisch carbonzuur of een derivaat daarvan te enten.
25 Bij voorkeur is met maleïnezuuranhydride geënt, zodat het produkt 0,1-3 gew.% geënt maleïnezuuranhydride bevat.

De component c), dat is het copolymeer van een vinylaromatische verbinding en maleïnezuuranhydride, is bij voorkeur een copolymeer van styreen, alhoewel ook copolymeren van andere vinylaromatische verbindingen, zoals bijvoorbeeld alpha-methylstyreen, kunnen
30 worden toegepast. Van de bij voorkeur gebruikte styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeren ligt het molecuulgewicht tussen 50.000 en 500.000. Copolymeren met molecuulgewichten van 100.000-300.000 genieten de voorkeur. Het maleïnezuuranhydridegehalte, dat tussen 8 en
35 35 gew.% moet liggen, bedraagt bij voorkeur 10-30 gew.%. Dergelijke

8801593.

- copolymeren zijn uit de stand van de techniek bekend en kunnen op voor de bereiding van statistische copolymeren van styreen en maleïnezuuranhydride bekende wijze worden bereid, bijvoorbeeld zoals beschreven door Hanson en Zimmerman in "Ind. Chem. Eng." 49, 1803 (1957). In
- 5 ieder geval is het van belang, dat de polymerisatie onder goed mengen wordt uitgevoerd, omdat anders tevens een blokcopolymeer wordt verkregen, eventueel tezamen met styreenhomopolymeer. Het styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer dient geheel of grotendeels een statistisch copolymeer te zijn.
- 10 Het copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride kan ondergeschikte hoeveelheden, tot ongeveer 30 gew.% andere monomeren bevatten, zoals acrylonitril, methylacrylaat en dergelijke of imiden. Bij voorkeur bevat het een imide en met meer voorkeur kan het van styreenmaleïnezuuranhydride-copolymeren afgeleid worden gedacht door
- 15 vervanging van een deel van het maleïnezuuranhydride door maleïmide. De hittebestendigheid van het copolymeer wordt daardoor verbeterd zonder dat andere eigenschappen ongunstig worden beïnvloed. Dergelijke terpolymeren kunnen op verschillende op zichzelf bekende wijzen worden bereid.
- 20 De hiervoor vermelde hoeveelheden van de componenten van de onderhavige samenstellingen zijn betrokken op de totale hoeveelheid van de componenten a) plus b) plus c) die gelijk aan 100 gew.% wordt gesteld. Daarnaast kunnen de samenstellingen gebruikelijke additieven bevatten, zoals stabiliseermiddelen, glijmiddelen, losmiddelen, al dan
- 25 niet versterkende vulstoffen, weekmakers, kleurstoffen, pigmenten enz.
- Bij voorkeur bevatten de onderhavige polyamidesamenstellingen:
- a) meer dan 45 gew.% polyamide
- 30 b) 10-30 gew.% elastomeer met reactieve groepen, dat met meer voorkeur een produkt is, dat is verkregen door enten van maleïnezuuranhydride op een mengsel van 5-95 gew.% etheen-propeen-copolymeer of etheen-propeen-dieen-terpolymeer en 95-5 gew.% propeenpolymeer, en
- 35 c) 5-20 gew.% styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer resp. styreen-maleïnezuuranhydride-maleïmide-terpolymeer.

8801593.

De componenten a), b) en c) van de onderhavige samenstellingen kunnen volgens elke bekende wijze met elkaar worden gemengd. Bij voorkeur worden ze in een extrusieinrichting met elkaar gemengd. Eén of meer additieven kunnen op elk geschikt moment in de
5 samenstellingen volgens de uitvinding worden opgenomen of van te voren met één of meer van de componenten worden gemengd.

Behalve de hiervoor reeds genoemde gebruikelijke additieven kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding tot 50 gew.% vulstoffen bevatten, zoals vezelvormige of poedervormige vulstoffen, die
10 zowel versterkend als niet versterkend kunnen zijn.

Geschikte vulstoffen zijn koolpoeder of koolstofvezels, glasvezels, silica, asbest, calciumsilicaat, aluminiumsilicaat, magnesiumcarbonaat, kaolien, krijt, kwarts, mica, veldspaat enz.

De uitvinding wordt verder toegelicht en verduidelijkt door
15 de volgende voorbeelden zonder daardoor op enigerlei wijze te worden beperkt.

Voorbeelden 1 t/m 10 en vergelijkingsvoorbeelden A-F

Er werd een aantal samenstellingen bereid door telkens een kneder (Brabender PLE 330) met een inhoud van 50 ml te vullen met
20 polyamide, met maleïnezuuranhydride geënt elastomeer, styreenmaleïnezuuranhydride-copolymeer en stabilisator.

Het polyamide was Ultramid B3, een door BASF in de handel gebrachte nylon-6 met een aantal gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 20.000. Het in de voorbeelden gebruikte Ultramid B3 was van
25 twee verschillende charges afkomstig en is daarom aangeduid als nylon-1 resp. nylon-2.

De slagvastheidsverbeteraar was een met 1 gew.% maleïnezuuranhydride geënte Keltan 778, een door DSM in de handel gebracht etheen-propeen-ethylideennorborneen-terpolymeer met 65 gew.% etheen en
30 een $M_n = 60.000$ (dat is aangeduid als SV-1) of een Keltaflex N35, een door DSM in de handel gebracht thermoplastisch polymeer op basis van 50 gew.% polypropeen en 50 gew.% EPDM-rubber, geënt met 1,5 gew.% maleïnezuuranhydride (dat is aangeduid als SV-2).

Als component c) werd ter vergelijking Styron 686E, een door

8801593.

Dow Chemical Comp. in de handel gebracht polystyreen (aangeduid als PS) gebruikt, dat een styreenpolymeer zonder maleïnezuuranhydride is. Rij de voorbeelden volgens de uitvinding werd een viertal, met SMA-1 tot SMA-4 aangeduide, styreen-maleïnezuuranhydride copolymeren

5 gebruikt:

SMA-1 bevat 14 gew.% maleïnezuuranhydride en heeft een molmassa van 200.000.

SMA-2 bevat 22 gew.% maleïnezuuranhydride en heeft een molmassa van 200.000.

10 SMA-3 bevat 28 gew.% maleïnezuuranhydride en heeft een molmassa van 100.000.

SMA-4 bevat 28 gew.% maleïnezuuranhydride en heeft een molmassa van 160.000.

Aan alle samenstellingen werd 0,5 gew.% Irganox 1076
15 [octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenyl)propionaat] en 0,2 gew.% boorzuur toegevoegd.

De samenstellingen werden in de kneder onder stikstof gedurende 10 minuten bij 230°C met 30 RPM gemengd. De zo geknede mengsels werden 12 min bij 240°C tot platen van 3 mm dikte geperst.

20 Uit de zo geperste platen werden proefstaafjes gefreesd voor de meting van de kerfslagvastheid, de HDT en torsiemodulus.

De kerfslagvastheid (Izod) werd volgens ISO-180 bij 23°C in kJ/m² bepaald. De proefstaafjes werden voor de meting 24 uren bij 60°C onder vacuum gedroogd.

25 De vervormingstemperatuur (HDT) werd volgens ASTM D 648 onder een belasting van 1,8 MPA in °C gemeten. De proefstaafjes werden voor de meting 40 uren bij 50°C onder vacuum gedroogd.

De torsiemodulus werd met een torsiedempingsmeter bij een frequentie van 0,2153 Hz gemeten bij 80°C en bij 100°C. De opwarm-
30 snelheid was 1°C/min. De proefstaafjes werden voor de meting 24 uren bij 80°C onder vacuum gedroogd.

De samenstellingen en de kerfslagvastheid (Izod), HDT en torsiemodulus zijn vermeld in de hierna volgende tabellen I t/m III.

8801593.

T A B E L I

Voorb.	Nylon-1 gew.%	SV-1 gew.%	SMA-1 gew.%	Izod KJ/m ²	HDT °C	Torsiemodulus	
						G' (Pa)	
						80°C	100°C
5 A	100	-	-	5	71	3,6	2,5
B	78	22	-	90	59	2,2	1,6
1	68	22	10	72	65	2,6	1,8

T A B E L II

Voorb.	Nylon-2 gew.%	SV-2 gew.%	PS gew.%	SMA-1 gew.%	SMA-2 gew.%	SMA-3 gew.%	SMA-4 gew.%	Izod KJ/m ²	HDT °C	Torsiemod.	
										G' (Pa)	
										80°C	100°C
10 C	78	22	-	-	-	-	-	87	55	1,9	1,3
D	68	22	10	-	-	-	-	20	58	2,1	1,3
2	68	22	-	10	-	-	-	82	61	2,3	1,5
15 3	68	22	-	-	10	-	-	68	-	2,4	1,8
4	68	22	-	-	-	10	-	58	-	2,8	2,1
5	68	22	-	-	-	-	10	67	66	2,7	2,0

8801593.

T A B E L III

	Voorb.	Nylon-2	SV-2	SMA-1	SMA-4	Izod	HDT	Torsiemodulus	
		gew. %	gew. %	gew. %	gew. %	KJ/m ²	°C	G' (Pa)	
								80°C	100°C
5	6	73	22	5	-	80	59	2,0	1,3
	2	68	22	10	-	82	61	2,3	1,5
	7	63	22	15	-	49	62	2,3	1,5
	8	58	22	20	-	31	69	2,7	1,8
	9	50	25	25	-	40	66	2,5	1,7
10	10	73	22	-	5	79	58	2,3	1,3
	5	68	22	-	10	67	66	2,7	2,0
	E	40	25	35	-	5	63	2,3	1,3
	F	43	22	-	35	5	71	3,3	2,2

De met hoofdletters A t/m F aangeduide voorbeelden zijn vergelijkings-
 15 voorbeelden die niet overeenkomstig de uitvinding zijn. De voorbeelden
 1 t/m 10 zijn volgens de uitvinding.

Uit de voorbeelden en de vergelijkingsvoorbeelden blijkt dat
 door toevoeging van een slagvastheidsverbeteraar de kerfslagvastheid
 van polyamide van 5 KJ/m² tot omstreeks 90 KJ/m² kan worden verhoogd,
 20 maar dat dan de HDT beneden 60°C daalt. Ook de torsiemodulus neemt af.
 Voor velerlei toepassingen zijn kerfslagvastheden van aanmerkelijk
 minder dan ongeveer 90 KJ/m² nog zeer bevredigend. Door toevoeging van
 de als SMA-1 tot SMA-4 aangeduide component c) daalt weliswaar de
 kerfslagvastheid, maar de HDT en de torsiemodulus worden significant
 25 verbeterd.

8801593.

Vergelijkingsvoorbeeld D laat zien, dat met een styreen-
polymeer zonder maleïnezuuranhydride weliswaar de HDT en de tor-
siemodulus verbeteren, maar dat de kerfslagvastheid dramatisch vermin-
dert. Deze vermindering staat in geen verhouding tot die welke
5 optreedt bij toevoeging van een component c volgens de uitvinding.
Met toenemende hoeveelheden SMA wordt de kerfslagvastheid verder ver-
minderd. De deskundige zal gemakkelijk in staat zijn de voor een
bepaalde toepassing nog voldoende kerfslagvastheid, in combinatie met
de nagestreefde eigenschappen van HDT en torsiemodulus, vast te
10 stellen en aan de hand daarvan de voor die toepassing meest geschikte
samenstelling te bepalen.

Uit de voorbeelden blijkt ook dat met een component c) met
een hoog maleïnezuuranhydridegehalte (28 gew.%; SMA-4), vergeleken met
eenzelfde hoeveelheid component c) met een lager maleïnezuuranhydride-
15 gehalte (14 gew.%; SMA-1), een wat geringere kerfslagvastheid wordt
verkregen, maar dat de hoge temperatureigenschappen beter zijn. Met
meer dan 30 gew.% van component c) krijgt men weliswaar goede HDT- en
torsiemoduluswaarden, maar de kerfslagvastheid wordt onaanvaardbaar
klein.

8801593.

C O N C L U S I E S

1. Polyamidesamenstellingen op basis van polyamide en daaraan ondergeschikte hoeveelheden elastomeer met ten opzichte van het polyamide reactieve groepen, met het kenmerk, dat de polyamide-samenstelling bestaat uit:
 - 5 a) meer dan 45 gew.% polyamide,
 - b) 3-35 gew.% van een elastomeer met ten opzichte van het polyamide reactieve groepen,
 - c) 3-30 gew.% van een copolymeer van een vinylaromatische ver-
binding en maleïnezuuranhydride met een molecuulgewicht van
10 ten minste 50.000 en een maleïnezuuranhydridegehalte van 8-35
gew.%.
 2. Polyamidesamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de component c) een styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer is.
 3. Polyamidesamenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
15 het molecuulgewicht van het styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer tussen 100.000 en 300.000 ligt.
 4. Polyamidesamenstelling volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het maleïnezuuranhydridegehalte van component c) 10-30 gew.% bedraagt.
 - 20 5. Polyamidesamenstelling volgens één der conclusies 2-4, met het kenmerk, dat het styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer een styreen-maleïnezuuranhydride-maleïmide-terpolymeer is, dat van een styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer afgeleid kan worden gedacht door vervanging van een deel van de maleïnezuuranhydride-
25 groepen door maleïmidegroepen.
 6. Polyamidesamenstelling volgens één der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de samenstelling bestaat uit
 - a) meer dan 45 gew.% polyamide
 - b) 10-30 gew.% elastomeer met ten opzichte van het polyamide
30 reactieve groepen,
 - c) 5-20 gew.% styreen-maleïnezuuranhydride-copolymeer resp.
styreen-maleïnezuuranhydride-maleïmide-terpolymeer.

8801593.

7. Polyamidesamenstelling volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het reactieve groepen bevattende elastomeer een produkt is dat is verkregen door enten van maleïnezuuranhydride op een mengsel van 5-95 gew.% rubberachtig etheenpolymeer en 95-5
5 gew.% propeenpolymeer.
8. Polyamidesamenstellingen zoals beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

8801593.

U I T T R E K S E L

Slagvaste polyamidesamenstellingen die meer dan 45 gew.% polyamide en daaraan ondergeschikte hoeveelheden van een slagvastheidsverbeteraar bevatten. De slagvastheidsverbeteraar is een elastomeer met ten opzichte van het polyamide reactieve groepen. De
5 slagvastheidsverbeteraar beïnvloedt de toch al matige hoge temperatuureigenschappen in ongunstige zin. Volgens de uitvinding bezitten samenstellingen van polyamide, slagvastheidsverbeteraar en een copolymeer van een vinylaromatische verbinding, in het bijzonder styreen, en maleïnezuuranhydride verbeterde hoge temperatuureigenschappen met
10 behoud van goede slagvastheidseigenschappen.

8801593.