



10 A Terinzagelegging 11 7906648

Nederland

19 NL

- 54 **Vormbare preparaten op basis van een thermoplastisch polymeer, glasvezels en een bis-maleimide.**
- 51 Int.Cl³.: C08L25/06, C08L23/06, C08L67/02, C08L77/02, C08K7/14, C08K51/34.
- 71 Aanvrager: Rhône-Poulenc Industries te Parijs.
- 74 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- 21 Aanvraag Nr. 7906648.
- 22 Ingediend 5 september 1979.
- 32 Voorrang vanaf 6 september 1978.
- 33 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- 31 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7825592 .
- 23 --
- 61 --
- 62 --

- 43 Ter inzage gelegd 10 maart 1980.

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

N.O. 27.977

RHONE-POULENC INDUSTRIES, te Parijs

Vormbare preparaten op basis van een thermoplastisch polymeer,
glasvezels en een bis-maleïmide

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe vormbare preparaten op basis van een thermoplastisch polymeer en glasvezels.

Deze preparaten bevatten:

- 5 a) een thermoplastisch polymeer gekozen uit de groep bestaande uit polystyreen en copolymeren ervan, polyetheen, polyethyleenglycol-tereftalaat en polyamide-6,
- b) glasvezels, en
- c) een bis-maleïmide.

- 10 In deze preparaten maakt het gewicht van de glasvezels in het algemeen 1 tot 50 % en bij voorkeur 10 tot 40 % van het mengsel (M) thermoplastisch polymeer + glasvezels uit en maakt het gewicht van het bis-maleïmide 0,01 tot 10 % en bij voorkeur 0,1 tot 5 % van het gewicht van het mengsel (M) uit.

- 15 De uitdrukking copolymeren van styreen betekent in het bijzonder de copolymeren van styreen met acrylonitrile of de terpolymeren acrylonitrile/butadieen/styreen. De bereiding van de thermoplastische polymeren, die geschikt zijn voor deze preparaten is ruim beschreven en vormt als zodanig geen onderwerp van de uitvinding. Men
- 20 past bij voorkeur polymeren toe, die de volgende eigenschappen bezitten:

polystyreen met een gewichtsgemiddelde moleculaire massa tussen 70.000 en 700.000,

styreen/acrylonitrile-copolymeren, waarin de verhouding

- 25 aantal eenheden afgeleid van styreen
aantal eenheden afgeleid van acrylonitrile

ligt tussen 1/1 en 6/1, waarbij de copolymeren een gewichtsgemiddelde moleculaire massa bezitten tussen 70.000 en 700.000,

acrylonitrile/butadieen/styreen-terpolymeren, die 4 tot 20 gew.%

- 30 eenheden afkomstig van butadieen bevatten, waarbij de verhouding eenheden afkomstig van styreen en van acrylonitrile ligt tussen 1/1 en 6/1 (zoals bij de hiervoor vermelde copolymeren), welke terpolymeren een gewichtsgemiddelde moleculaire massa bezitten tussen 70.000 en 700.000,

- 35 polyethyleenglycoltereftalaat met een gewichtsgemiddelde moleculaire

7906648

massa tussen 15.000 en 100.000,
 polyamide-6 (poly- ϵ -caprolactam) met een aantal gemiddelde moleculaire massa tussen 15.000 en 50.000,
 polyetheen met hoge of lage dichtheid met een specifieke viscositeit tussen 0,2 en 0,7 (meting uitgevoerd bij 130°C in tetraline
 5 teit tussen 0,2 en 0,7 (meting uitgevoerd bij 130°C in tetraline bij een 0,2-procents oplossing).

Het bis-maleïmide kan in het bijzonder gekozen worden uit de verbindingen met formule 1, waarin Y waterstof, methyl of chloor en het symbool R een van de volgende groepen voorstellen:

10 een rechte of vertakte alkyleengroep met ten hoogste 12 koolstofatomen,
 een cyclohexyleen- of cyclopentyleengroep,
 een fenyleen- of naftyleengroep,
 een van de groepen met de formules 2 tot en met 5, waarbij in formule 5 s 1, 2 of 3 voorstelt,
 15 een groep, die twee fenyleengroepen bevat, die met elkaar verbonden zijn door een enkelvoudige valentiebinding of door een atoom of groep, zoals bijvoorbeeld $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$.

Specifieke voorbeelden van dergelijke bis-imiden zijn

20 N.N'-ethyleen-bis-maleïmide
 N.N'-cyclohexyleen-bis-maleïmide
 N.N'-m-fenyleen-bis-maleïmide
 N.N'-p-fenyleen-bis-maleïmide
 N.N'.4.4'-difenylmethaan-bis-maleïmide
 25 N.N'.4.4'-difenylether-bis-maleïmide
 N.N'.4.4'-difenylsulfon-bis-maleïmide
 N.N'.4.4'-difenylmethaan-bis-chloormaleïmide.

Deze bis-imiden kunnen bereid worden door toepassing van de methoden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.018.290 of
 30 het Britse octrooischrift 1.375.592.

De glasvezels hebben bij voorkeur een lengte tussen 100 μm en 12 mm, waarbij de diameter van de eenheidsfilamenten in het algemeen tussen 2 en 20 μm ligt. Men geeft de voorkeur aan vezels van het type E (zoals gedefinieerd in "Handbook of Reinforced Plastics",
 35 1964, blz. 120), waarvan het grammage (gewicht per kilometer draad) kan variëren van 600 tot 2500 dtex. Hoewel de vezels E beschouwd worden als bijzonder geschikt voor de toepassingen, waarvoor de preparaten volgens de uitvinding zijn bestemd, kan men andere glasvezels gebruiken, hetzij uitsluitend, hetzij tezamen met de vezels E.
 40 Het hiervoor vermelde boek geeft op de bladzijden 121 en 122 voor-

7906648

beelden van dergelijke vezels.

Men past in het algemeen bij de uitvinding glasvezels toe, die een behandeling hebben ondergaan. Enerzijds hebben deze vezels vezelbundels tot stand kunnen brengen dankzij de toepassing van een
 5 bindmiddel. Als voorbeelden van dergelijke bindmiddelen kunnen polyvinylacetaat, de copolymeren van etheen en acrylesters, de epoxyharsen, de polyethers en aromatische polyesters vermeld worden. Anderzijds kunnen de vezels zijn behandeld met een sterkmiddel of koppelingsmiddel, zoals bijvoorbeeld organosiliciumverbindingen
 10 zoals vinyl-tri(ethoxymethoxy)silaan, γ -aminopropyltriethoxysilaan, 3-(2-aminoethylamino)propyl-trimethoxysilaan, vinyl(methacryloyl)-trimethoxysilaan of verbindingen zoals de complexen van chroom met methacrylzuur.

Zoals hiervoor aangegeven zijn de hoofdbestanddelen van de
 15 preparaten volgens de uitvinding het thermoplastische polymeer, de glasvezels en het bis-maleïmide.

Als variant kunnen de preparaten andere produkten bevatten, waaronder vermeld kunnen worden:

- A) als aanvullende vulmiddelen poedervormige materialen zoals mica,
 20 talk, lithopoon, gecalcineerd siliciumdioxide of materialen in de vorm van vezels, in het bijzonder koolstofvezels, asbestvezels, kwartsvezels, keramische vezels of andere minerale vezels,
- B) een katalysator, die in het bijzonder kan bestaan uit een peroxyverbinding of een zwavel bevattende verbinding. Bij voorkeur
 25 wordt deze zwavel bevattende verbinding gekozen uit de groep bestaande uit thiuramsulfiden en mercaptobenzothiazolen, waaronder men in het bijzonder dibenzothiazylidisulfide kan vermelden.

De preparaten kunnen bovendien toevoegsels met een specifiek effect bevatten, zoals pigmenten, smeermiddelen, onbrandbaar makende
 30 middelen, stabilisatoren, middelen die in staat zijn bepaalde mechanische eigenschappen te modificeren (elasticiteitsmodulus, schokweerstand). Als voorbeeld van een middel van dit type kunnen in het bijzonder vermeld worden de elastomere copolymeren op basis van etheen en ten minste een ander ethenisch onverzadigd monomeer, welke
 35 monomeren een in hoofdzaak amorfe structuur bezitten (kristalliniteitspercentage lager dan 15) en een Mooney-viscositeit ML-4, norm NF T 43005, die bij 21°C tussen 20 en 120 ligt.

De preparaten kunnen bereid worden door eenvoudige menging van de verschillende bestanddelen. Volgens een voorkeurstechiek
 40 gaat men in twee trappen te werk: men mengt in de eerste plaats het

thermoplastische polymeer, het bis-maleïmide en eventueel de katalysator en vervolgens, na homogenisering van het mengsel, voegt men de glasvezels toe en eventueel de andere hiervoor vermelde toevoegsels, terwijl de homogeniseringsbewerking wordt voortgezet. Deze
 5 bewerkingen worden in het algemeen uitgevoerd bij omgevingstemperatuur (15 tot 30°C). Het aldus bereide preparaat kan vervolgens direct gevormd worden door samendrukken bij een temperatuur tussen 160 en 280°C onder een druk tussen 10.000 en 40.000 kPa, of kan ge-extrudeerd worden bij een temperatuur tussen 160 en 280°C, daarna
 10 gegranuleerd en gevormd door samendrukken of injectie bij een temperatuur tussen 160 en 280°C en onder een druk tussen 10.000 en 150.000 kPa. Deze tweede techniek wordt gewoonlijk gebruikt vanwege het toepassingsgemak, dat deze techniek meebrengt.

De voortbrengsels vervaardigd uit de preparaten volgens de
 15 onderhavige uitvinding hebben een geheel van belangwekkende eigenschappen, zij zijn in het bijzonder opmerkelijk voor wat betreft de buigweerstand en de schokweerstand. De methoden voor het bepalen van deze eigenschappen zijn hierna aangegeven.

Vanwege deze eigenschappen zijn de preparaten volgens de
 20 uitvinding in het bijzonder geschikt voor het tot stand brengen van onderdelen, die geschikt zijn voor de automobiellindustrie (radiatoren, accu-bakken, ventilatoren) voor de vervaardiging van bewerkingsontwerpen ter vervanging van lichte legeringen.

Voorbeeld I

25 Men homogeniseert op walsen gedurende 15 minuten bij 25°C een mengsel bestaande uit 69 gew.dln poedervormig polystyreen en 1 gew.dl N.N'.4.4'-difenylmethaan-bis-maleïmide. Het polystyreen heeft een gewichtsgemiddelde moleculaire massa van 230.000. Men voegt vervolgens aan het mengsel 30 gew.dln glasvezels toe. Deze
 30 glasvezels met een gemiddelde lengte van 6 mm zijn verbonden door middel van een aromatische polyether en behandeld (als koppelingsmiddel) met γ-aminopropyltriethoxysilaan. Men zet de homogenisering op de walsen 1 minuut voort.

Dit mengsel wordt in een extrusie-inrichting met een schroef
 35 gebracht, die de volgende kenmerken bezit: lengte van de schroef 400 mm, diameter van de schroef 20 mm, compressie-gehalte 3,5, diameter van de extrusie-opening 3 mm. De extrusie wordt uitgevoerd met een temperatuursgradiënt van 180-200-180°C (extrusie-opening). De verkregen staaf wordt gegranuleerd. Deze granules worden gevormd
 40 door injectie bij 180°C onder een druk van 30.000 kPa.

7906648

De resultaten van proeven uitgevoerd met de verkregen voortbrengsels in alle voorbeelden zijn aangegeven in de tabel, die na voorbeeld VIII volgt.

Voorbeeld II

- 5 Men herhaalt de proef van voorbeeld I onder toepassing van 67 gew.dln polystyreen en 3 gew.dln van hetzelfde bis-maleïmide.

Voorbeelden III en IV

- Men herhaalt de proeven van de voorbeelden I en II onder toepassing van het polyamide-6 in plaats van het polystyreen
10 (respectievelijk 69 gew.dln polyamide/1 gew.dl bis-maleïmide (voorbeeld III) en 67 gew.dln polyamide/3 gew.dln bis-maleïmide (voorbeeld IV)).

Het polyamide heeft een aantal gemiddelde moleculaire massa van 25.000.

- 15 De transformatie-omstandigheden (extrusie-temperatuur, temperatuur en druk van de injectie) zijn zoals aangegeven in de tabel.

Voorbeelden V en VI

- Men herhaalt de proeven van de voorbeelden I en II onder toepassing in plaats van polystyreen van dezelfde hoeveelheden poly-
20 ethyleenglycoltereftalaat.

Deze polyester heeft een gewichtsgemiddelde moleculaire massa van 30.000.

De transformatie-omstandigheden zijn in de tabel aangegeven.

Voorbeelden VII en VIII

- 25 Men herhaalt de proeven van voorbeelden I en II onder toepassing van dezelfde hoeveelheden polyetheen in plaats van het polystyreen.

- Dit polyetheen, met lage dichtheid, heeft een specifieke viscositeit van 0,24 (meting uitgevoerd bij 130°C in tetraline bij
30 0,2 %).

De transformatie-omstandigheden zijn in de tabel aangegeven.

In deze tabel zijn ter vergelijking de waarden gegeven, die verkregen zijn bij voortbrengsels vervaardigd uit preparaten, die slechts het thermoplastische polymeer en de glasvezels bevatten.

Voorbeelden	Proef- stuk	I	II	Proef- stuk	III	IV	Proef- stuk	V	VI	Proef- stuk	VII	VIII
Aard van het polymeer	polystyreen			polyamide-6			polyester 2 GT			polyetheen		
Gehalte bis-maleïmide (in %)	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3
<u>Eigenschappen</u>												
Rf bij 25°C kg/mm ² (a)	11,9	15,1	14,7	20,7	22,4	21,4	6,5	8,4	7,4	10,3	12,0	11,9
Mf bij 25°C kg/mm ² (b)	431,6	534,5	507,5	490,2	461,6	435,6	435,6	514,9	513,5	293,1	264,4	260,9
R schok bij 25°C kg/cm ³ (c)	7,5	10,7	12,0	35,8	42,5	41,8	4,35	5,15	4,5	11,7	22,7	17,9
<u>Toepassingsomstandig- heden</u>												
t°C extrusie	180-200-180			240-260-235			240-260-255			175-190-180		
t°C injectie/druk	180°C/30.000 kPa			240°C/30.000 kPa			240°C/30.000 kPa			210°C/30.000 kPa		

(a) ASTM-norm D 790-63

(b) ASTM-norm D 790-63 (afstand tussen steunen : 25,4 mm)

(c) NF-norm T 51017 (Izod - monster niet ingekerfd)

C O N C L U S I E S

1. Vormbare preparaten g e k e n m e r k t d o o r de aanwezigheid van:

- (a) een ^hthermoplastisch polymeer gekozen uit de groep bestaande uit
5 polystyreen en de copolymeren ervan, polyetheen, polyethyleen-
glycoltereftalaat en polyamide-6,
(b) glasvezels en
(c) een bis-maleïmide.

2. Preparaten volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
10 m e r k, dat de bestanddelen aanwezig zijn in de volgende verhou-
dingen: het gewicht van de glasvezels maakt 1 tot 50 % uit van het
gewicht van het mengsel (M) thermoplastisch polymeer + glasvezels
en het gewicht van het bis-maleïmide maakt 0,01 tot 10 % uit van
het gewicht van het mengsel (M).

15 3. Preparaten volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat het thermoplastische polymeer polystyreen, een
styreen/acrylonitrile-copolymeer of een acrylonitrile/butadiëen/
styreen-terpolymeër is, waarbij de gewichtsgemiddelde moleculaire
massa van het polymeer tussen 70.000 en 700.000 bedraagt.

20 4. Preparaten volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat het thermoplastische polymeer polyethyleengly-
coltereftalaat is, waarvan de gewichtsgemiddelde moleculaire massa
tussen 15.000 en 100.000 bedraagt.

25 5. Preparaten volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat het thermoplastische polymeer polyamide-6 is,
waarvan de aantal gemiddelde moleculaire massa tussen 15.000 en
50.000 ligt.

30 6. Preparaten volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat het thermoplastische polymeer polyetheen is,
waarvan de specifieke viscositeit ligt tussen 0,2 en 0,7 (waarbij
de meting is uitgevoerd bij 130°C in tetraline bij een 0,2-procents
oplossing).

35 7. Preparaten volgens conclusies 1 tot 6, m e t h e t
k e n m e r k, dat het bis-maleïmide gekozen is uit de verbindingen
met formule 1, waarin Y waterstof, methyl of chloor voorstelt en
het symbool R een van de volgende groepen voorstelt:
een rechte of vertakte alkyleengroep met ten hoogste 12 koolstof-
atomen,
een cyclohexyleen- of cyclopentyleengroep,
40 een fenyleen- of naftyleengroep,

7906648

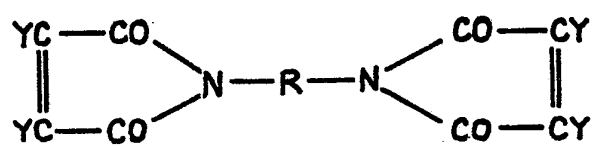
een van de groepen met de formules 2, 3, 4 of 5, waarbij in formule 5 s 1, 2 of 3 voorstelt,
 een groep bestaande uit twee fenyleengroepen met elkaar verbonden door een enkelvoudige valentiebinding of door een atoom of groep
 5 zoals in het bijzonder

$-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$.

8. Voortbrengsel verkregen met toepassing van een of meer van de preparaten volgens conclusies 1 tot 7.

* * * * *

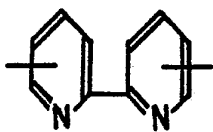
1.



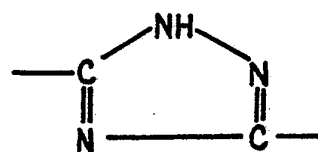
2.



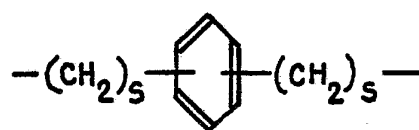
3.



4.



5.



7906648