

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 194550

①2 C OCTROOI

②1 Aanvraag om octrooi: 9201901

②2 Ingediend: 30.10.1992

⑤1 Int.Cl.⁷
C08L23/22, C08L23/02, C08L23/18,
C08L35/00, C08L77/06, C08L67/03,
C08L23/00, C08L79/00, C08L39/00

③0 Voorrang:
31.10.1991 JP 0311355/91
31.10.1991 JP 0311356/91
31.10.1991 JP 0311357/91
22.11.1991 JP 0332947/91

④3 Ter inzage gelegd:
17.05.1993 I.E. 1993/11

④4 Openbaargemaakt:
01.03.2002 I.E. 2002/03

④7 Dagtekening:
02.07.2002

④5 Uitgegeven:
02.09.2002 I.E. 2002/09

⑦3 Octrooihouder(s):
Tosoh Corporation te Shinnanyo, Japan (JP).

⑦2 Uitvinder(s):
Toru Doi te Yokkaichi (JP)

⑦4 Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

⑤4 Harssamenstelling.

Harssamenstelling

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een warmtebestendige harssamenstelling omvattende:

- a. een hars bestaande uit 30 tot 98 mol% component (I)
- 5 (I)
waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II)
- (II)
waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een
- 10 alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10^3 tot 5×10^6 heeft en met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep gemodificeerd is, en
- b. een polyalkeenhars of een elastomeer;
welke harssamenstelling een gewichtsverhouding (a) tot (b) van 5:95 tot 99:1 heeft.
- 15 De uitvinding heeft tevens betrekking op een warmtebestendige harssamenstelling omvattende:
a. 1 tot 99 gew.% van een al of niet met een zuuranhydride-, epoxy-, amino-, of hydroxylgroep gemodificeerde hars bestaande uit 30 tot 98 mol% van de component (I)
waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II)
- 20 waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10^3 tot 5×10^6 heeft, en
- b. tot 40 gew.% van een elastomeer.
- 25 Voorts heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een warmtebestendige harssamenstelling omvattende:
1 tot 99 gew.% van een hars bestaande uit 30 tot 98 mol% van de component (I),
waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II),
- 30 waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10^3 tot 5×10^6 heeft en met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep gemodificeerd is, en
- b. tot 40 gew.% van een elastomeer.
- 35 Dergelijke harssamenstellingen zijn bekend uit DE 1.925.996. Deze publicatie heeft betrekking op thermoplastische samenstellingen van een 60–97 gew.% maleinimide copolymeer en met daarin 30–40 gew.% fijn gedispergeerde rubber met een Roelig glasovergangstemperatuur van minder dan 10°C . Met een dergelijke fysisch gemengde samenstelling kunnen eigenschappen zoals buigstijfheid en de Izod inslagsterkte slechts in beperkte mate worden verbeterd.
- 40 In het bijzonder is het een probleem door middel van mengen een maleinimide copolymeerhoudende harssamenstelling te realiseren, waarbij tegelijkertijd temperatuurbestendigheid, de Izod slagsterkte en de stijfheid van een bevredigende kwaliteit zijn.
De onderhavige uitvinding beoogt een nieuwe warmtebestendige harssamenstelling te verschaffen, waarbij dergelijke eigenschappen van een bevredigende kwaliteit zijn. Er is gevonden dat dit doel op een
- 45 aantal manieren bereikt kan worden door een samenstelling van een bepaalde combinatie van polymeren, waarbij ten minste een deel van de polymeren op een bepaalde manier gemodificeerd is.
Een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding heeft een warmtebestendige harssamenstelling omvattende een bestanddeel (a) zoals hierboven is aangeduid, bestaande uit 30 tot 98 mol% component (I) en 70 tot 2 mol% component (II) dat gemodificeerd is met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxyl-
- 50 groep en een bepaald gemodificeerd polyalkeen hars of een elastomeer in een gewichtsverhouding (a) tot (b) van 5:95 tot 99:1.
Deze uitvoeringsvorm wordt gekenmerkt, doordat bestanddeel (b) ook met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de polyalkeenhars polyetheen of polypropeen is.
- In een tweede uitvoeringsvorm omvat de warmtebestendige harssamenstelling (a) 1 tot 99 gew.% van
- 55 een al of niet met een zuuranhydride-, epoxy-, amino-, of hydroxylgroep gemodificeerde hars bestaande uit 30 tot 98 mol% van de component (I) en 70 tot 2 mol% component (II) en (b) tot 40 gew.% van een gemodificeerd elastomeer en nog een polymeer.

Deze uitvoeringsvorm wordt gekenmerkt, doordat bestanddeel (B) met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de harssamenstelling tevens, (c) 1 tot 99 gew.% van een polyamidehars bevat, waarbij de som van de percentages van (a), (b) en (c) gelijk aan 100 is.

- 5 hars waarin 30 tot 98 mol% van de component (I), welke met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep gemodificeerd is, en (b) tot 40 gew.% van een gemodificeerd elastomeer en nog een polymeer.

- 10 Deze uitvoeringsvorm wordt derhalve gekenmerkt, doordat bestanddeel (b) met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de harssamenstelling tevens (c) 1 tot 99 gew.% van een polyesterhars omvat, waarbij de som van de percentages van (a), (b) en (c) gelijk aan 100 is.

- 15 Een samenstelling volgens de uitvinding vertoont een uitstekende warmtebestendigheid en Izodslagsterkte (zie bijvoorbeeld Tabellen 2 en 8), terwijl ook andere mechanische eigenschappen zoals stijfheid, mechanische sterkte en dimensionele bestandheid bevredigend zijn (zie bijvoorbeeld Tabellen 2, 3 en 8). Derhalve kunnen samenstellingen volgens de uitvinding bijvoorbeeld zeer geschikt worden toegepast op de

- 20 verscheidene gebieden van de automobiel-, elektrische-, elektronische-, vliegtuig-, scheepvaart-, woon-, medische-, voedingsmiddelen- en dergelijke industrieën.
- Recent zijn met de vooruitgang van de polymeer-legeringstechnologie actief verschillende hoogpresterende harsen ontwikkeld. Deze ontwikkeling heeft ons snel in staat gesteld onderdelen die nooit uit harsen waren vervaardigd, nu wel uit harsen te vervaardigen. In het bijzonder is vervaardiging uit harsen
- 25 intensief bestudeerd op het gebied van de automobiel-, elektrische en elektronische industrieën; bijvoorbeeld is de vervanging van staal door hars in de automobielcarrosserie bestudeerd. Hoewel de legering van polycarbonaten en ABS één keer toegepast is, zijn er problemen met betrekking tot productiviteit, kleurtint en dergelijke omdat de legering als gevolg van een geringe warmtebestandheid buiten de productielijn wordt bekleed.

- 30 GE Company heeft een legering ontwikkeld van een polyamide en een polyfenyleenoxide. Hoewel dit materiaal verbeterde waterabsorptie-eigenschappen bezit, evenals eigenschappen met betrekking tot veranderingen in dimensie en fysische eigenschappen vergeleken met het polyamide zelf, zijn er vele problemen van onvoldoende fysische eigenschappen, evenals een geringe stijfheid, slechte weersbestandheid en dergelijke die afgeleid zijn van sommige defecten van amiden.

- 35 Geringe weersbestandheid en andere goede fysische eigenschappen bezittend, zijn polyesters zoals een polybutyleentereftalaat bestudeerd door menging met een verscheidenheid van harsen zoals een polyfenyleenoxide, een polycarbonaat en een elastomeer. Dit mengen verschaft echter niet de harsen met bevredigende, gecombineerde eigenschappen van warmtebestandheid, stijfheid, Izod slagsterkte en dergelijke.

- 40 Aan de andere kant zijn maleimide copolymeren met grote warmtebestandheid voor verschillende mengmethoden bestudeerd. Een methode bijvoorbeeld waarbij methylmethacrylaat wordt gecopolymeriseerd met een N-aromatisch-gesubstitueerd maleimide wordt geopenbaard in Japanse octrooipublicatie no. 43-9753, Japanse ter inzage gelegd octrooi nrs. 61-141715, 61-171708 en 62-109811; en een werkwijze waarin styreenharsen worden gecopolymeriseerd met een N-aromatisch-gesubstitueerd maleimide wordt
- 45 geopenbaard in Japans ter inzage gelegd octrooi nrs. 47-6891, 61-76512 en 61-276807. Hoewel de met deze methode verkregen harsen grotere warmtebestandheid bezitten met verhoogd gehalte aan N-aromatisch-gesubstitueerde maleimiden, zijn er echter problemen doordat zij zeer fragiel zijn, geringe bewerkbaarheid bezitten en gemakkelijk verkleuren. Aldus worden deze N-aromatisch-gesubstitueerde maleimiden slechts in een kleine hoeveelheid bijgemengd als warmtebestandheidsmodificatoren aan
- 50 acrylonitril/butadieen/styreen (ABS) hars.

- Ter vermindering van verlaging in mechanische sterkte van de harsen door verhoging van maleimide-eenheden, wordt bijvoorbeeld een werkwijze voor ent-polymerisatie van fenylmaleimide en styreen tot rubberachtig materiaal, of een werkwijze voor kneden ervan met rubberachtig materiaal beschreven in
- 55 bijvoorbeeld ter inzage gelegde Japanse octrooischriften nrs. 58-206657, 59-11322 en 59-49255. Aangezien de warmtebestandheid en stijfheid van de harsen werd verlaagd door introductie van rubbercomponenten onder toepassing van deze werkwijzen ter verhoging van de schokbestandheid daarvan, is het moeilijk gelijktijdig de warmtebestandheid, Izod slagsterkte en stijfheid te bevredigen. Verder is toepassing van de harsen met een lichte kleur beperkt wegens verkleuring van gevormde voorwerpen. Samenstellingen en dergelijke materialen en polyamideharsen worden eveneens beschreven in Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvragen nrs. 62-59647 en 62-179546, hoewel het ook moeilijk was de warmtebestandheid, Izod slagsterkte en stijfheid daarvan tegelijkertijd te bevredigen.

EP-A 0.220.909 beschrijft een thermodynamisch mengbare polymeersamenstelling van (A) een

copolymeer van C2-C4 α -alkeen en een N-aryl gesubstitueerd maleimide met (B) een copolymeer van acrylonitril met styreen of α -methylstyreen. Een dergelijke samenstelling is zo samengesteld dat het één glasovergangstemperatuur heeft.

- EP-A 0.376.336 beschrijft een mengsel van N-gesubstitueerd maleimide-polymeersche hars dat kan dienen als gietmateriaal. Hoewel de inslagsterkte van een dergelijk mengsel verbeterd is ten opzichte van het referentiehomopolymeer in EP-A 0.376.336, is de mate van verbetering geringer dan haalbaar is middels de onderhavige uitvinding en is ook de absoluut gemeten slagsterkte veel lager dan in een samenstelling volgens de uitvinding.

- Database WPI AN 87-260.138 beschrijft een thermoplastische harssamenstelling van 10-90 gew.% polyamide, 0,03-5 gew.% een met zuur gemodificeerd ethyleen- α -alkeen copolymeer en 5-80 gew.% maleimide-aromatische vinylverbinding copolymeer. Een dergelijke samenstelling zou een goed gebalanceerde warmteweerstand, gietverwerkbaarheid en inslagsterkte hebben.

- Hoewel N-alkyl-gesubstitueerde maleimide/alkeencopolymeren interessante polymeren zijn, welke de eigenschappen bezitten zoals goede warmtebestandheid en weersbestandheid, hoge stijfheid en praktische mechanische sterkte, is het gewenst de Izod slagsterkte van de harsen verder te verbeteren en is tevens verbetering van veranderingen in fysische eigenschappen en verandering in dimensie door waterabsorptie tevens gewenst. Voorts beschrijft Japanse octrooipublicatie no. 49-12576 een harssamenstelling van maleimide/alkeen-verbinding, een eenvoudig mengsel dat niet samengesteld is door een reactie (interactie), zodat hij een beetje verbeterd is met betrekking tot buigstijfheid en Izod slagsterkte.

- 20 Figuur 1 is een microfoto (TEM) van een grensvlak van het monster verkregen door voorbeeld 9 en figuur 2 is een microfoto (TEM) van een grensvlak van het monster verkregen door vergelijkingsvoorbeeld 5.

- De harssamenstellingen volgens de uitvinding bezitten gecombineerde uitstekende warmtebestandheid, stijfheid, Izod slagsterkte, weersbestandheid en dimensionele bestandheid. De uitvinding wordt hieronder nader toegelicht.

De hars a) die de harssamenstelling van de uitvinding samenstelt, kan worden bereid door radicaal-polymerisatie van het N-alkyl-gesubstitueerde maleimide en het alkeen.

- Voorbeelden van het N-alkyl-gesubstitueerde maleimide omvatten N-methylmaleimide, N-ethylmaleimide, 30 N-n-propylmaleimide, N-i-propylmaleimide, N-n-butylmaleimide, N-i-butylmaleimide, N-s-butylmaleimide, N-t-butylmaleimide, N-n-pentylmaleimide, N-n-hexylmaleimide, N-n-heptylmaleimide, N-n-octylmaleimide, N-laurylmaleimide, N-stearylmaleimide, N-cyclopropylmaleimide, N-cyclobutylmaleimide en N-cyclohexylmaleimide, en met meer voorkeur N-methylmaleimide, N-ethylmaleimide, N-isopropylmaleimide, of N-cyclohexylmaleimide. Verder kunnen één of meer verbindingen daarvan in combinatie worden gebruikt.

- 35 Voorbeelden van het alkeen omvatten isobuteen, 2-methyl-1-buteen, 2-methyl-1-penteen, 2-methyl-1-hexeen, 1-methyl-1-hepteen, 1-iso-octeen, 2-methyl-1-octeen, 2-ethyl-1-penteen, 2-methyl-2-buteen, 2-methyl-2-penteen, 2-methyl-2-hexeen en met meer voorkeur isobuteen. Voorts kunnen één of meer verbindingen daarvan in combinatie worden gebruikt.

- Een gehalte van de componenten (I) is 30 tot 98 mol%, bij voorkeur 40 tot 85 mol%, en met meer voorkeur 45 tot 75 mol%. Wanneer het gehalte van de component (I) meer is dan 98 mol% worden zwakke polymeren bereid. Maar in tegenstelling daarmee wanneer het gehalte minder is dan 30 mol% worden polymeren met ongewenst verlaagde warmtebestandheid bereid. Het gehalte van de componenten kan passend worden bepaald door instelling van de hoeveelheid van de bij de reactie daarvan te gebruiken bovenvermelde verbindingen.

- 45 De bovenvermelde hars a) is verder gemodificeerd zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep. Het gehalte van deze reactieve groep is 0 tot 25 mol%, bij voorkeur 0,01 tot 20 mol% en met meer voorkeur 0,02 tot 5 mol%. Wanneer het gehalte van de reactieve groep meer is dan 25 mol%, neigt een niet gewenste hars te worden bereid, met verminderde warmtestabiliteit en mechanische sterkte.

- De aldus gemodificeerde harsen kunnen worden bereid door copolymerisatie of entpolymerisatie van de 50 volgende monomeren: bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, citraconzuuranhydride, itaconzuuranhydride, acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, glycidylacrylaat, glycidylmethacrylaat, aminoethylacrylaat, aminoethylmethacrylaat, hydroxyethylacrylaat, hydroxyethylmethacrylaat, aminostyreen en allylamine.

- Verder kunnen reactieve groepen worden geïntroduceerd in polymeren aan de einden daarvan onder toepassing van initiatoren met de reactieve groepen zoals 4,4'-azobis (4-cyaanvaleriaanzuur), 2,2'-azobis 55 (2-cyaan-propanol) en 2,2'-azobisisobutylamide, of onder toepassing van ketenoverdrachtsmiddelen met de reactieve groepen zoals mercaptoazijnzuur en mercaptopropionzuur.

Zoals hieronder beschreven, kan, indien de hars a) wordt verkregen door onderwerpen van een

copolymeer van maleïnezuuranhydride en een alkeen aan na-imidering, instelling van de imideringshoeveelheid ertoe leiden dat zuuranhydride-eenheden achterblijven.

Deze reactieve groepen kunnen worden geselecteerd afhankelijk van de reactieve groepen van de hieronder beschreven gespecificeerde hars.

- 5 Indien noodzakelijk kunnen andere monomeren aan copolymerisatie worden onderworpen zonder buiten het kader van de uitvinding te geraken. Voorbeelden van andere vinylmonomeren omvatten styreen, alfamethylstyreen, vinyltolueen, 1,3-butadieen, isopreen en halogeen-gesubstitueerde derivaten daarvan; methacrylzuuresters zoals methylmethacrylaat, ethylmethacrylaat, cyclohexylmethacrylaat, fenylmethacrylaat en benzylmethacrylaat; acrylzuuresters, zoals methacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, cyclohexylacrylaat, 10 fenylacrylaat en benzylacrylaat; vinylesters zoals vinylacetaat en vinylbenzoaat; vinylethers zoals methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylether en butylvinylether; en één of meer verbindingen gekozen uit de groep bestaande uit vinylchloride, vinylideenchloride, maleïnezuuranhydride, N-fenylmaleimide, N-carboxyfenylmaleimide, acrylonitril, etheen, propreen, 1-buteen, 2-buteen en 1-hexeen.

- 15 Voor polymerisatie van deze monomeren kan elke bekende polymerisatiemethode, bijvoorbeeld bulkpolymerisatie, oplossingspolymerisatie, suspensiepolymerisatie, en emulsiepolymerisatie worden toegepast.

- Voorbeelden van polymerisatie-initiatoren omvatten organische peroxiden zoals benzoylperoxide, laurylperoxide, octanoylperoxide, acetylperoxide, di-t-butylperoxide, t-butylcumylperoxide, dicumylperoxide, t-butylperoxyacetaat en t-butylperoxybenzoaat; of azo-initiatoren zoals 2,2'-azobis (2,4-dimethyl-valeronitril), 20 2,2'-azobis (2-butylnitril), 2,2'-azobisisobutylnitril, dimethyl-2,2'-azobisisobutylaat en 1,1'-azobis (cyclohexaan-1-carbonitril).

Voorbeelden van oplosmiddelen welke kunnen worden toegepast in de oplossingspolymerisatie omvatten benzeen, toluen, xyleen, ethylbenzeen, cyclohexeen, dioxan, tetrahydrofuran, aceton, methylethylketon, dimethylformamide, isopropylalcohol en butylalcohol.

- 25 De polymerisatietemperatuur kan geschikt worden ingesteld afhankelijk van de ontledingstemperatuur van de initiatoren, en het heeft dan gewoonlijk voorkeur deze in te stellen tussen 40 en 150°C.

- De hierboven vermelde harsen kunnen ook worden verkregen door onderwerpen van de harsen uit copolymerisatie van maleïnezuuranhydride en alkenen aan na-imidering met alkylamine. De na-imidering wordt uitgevoerd door smelten, van bijvoorbeeld een maleïnezuuranhydride/isobuteen-copolymeer, of 30 oplossen of dispergeren van het copolymeer in alcoholische oplosmiddelen zoals methanol, ethanol en propanol, of aromatische oplosmiddelen zoals benzeen en toluen; daarna door het doen reageren met primaire aminen zoals methylamine bij een temperatuur van 100 tot 350°C.

- Vervolgens kan het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht (MW) van de bereide hars worden bepaald door gelpermeatiechromatografie (GPC). Het molecuulgewicht van een maleimide-copolymeer is 1×10^3 tot 35 5×10^5 en met meer voorkeur 1×10^5 tot 1×10 . Indien het molecuulgewicht meer is dan 5×10^5 neigt de resulterende hars tot het hebben van slechte vormeigenschappen; en indien dit minder is dan 1×10^3 , neigt de hars zwak te worden.

- Aangezien de N-alkyl-gesubstitueerde maleimide/alkeen-copolymeren materialen zijn die uitstekende warmtebestandheid, goede weersbestandheid, praktische mechanische sterkte en een zeer goede stijfheid 40 bezitten, kunnen samenstellingen met betere fysische eigenschappen worden verkregen door toepassing van die materialen.

- Voorbeelden van de alkeenharsen, toegepast in de harssamenstellingen volgens de uitvinding omvatten polyetheen, polypropreen, poly-4-methyl-1-penteen en gemodificeerde materialen daarvan. Het in de samenstellingen volgens de uitvinding toegepaste polyetheen, een hars die in hoofdzaak samengesteld is 45 uit etheeneenheden, wordt gedefinieerd als een polymeer waarin 60 mol% of meer, bij voorkeur 80 mol% of meer, en met meer voorkeur 90 mol% of meer van de etheeneenheden in de totale hars aanwezig zijn.

- De polyethenen welke kunnen worden gebruikt als alkeenharsen volgens de uitvinding kunnen worden onderworpen aan copolymerisatie of entpolymerisatie met andere onverzadigde monomeren die in staat zijn tot copolymerisatie, bijvoorbeeld alfa-alkenen zoals propreen, 1-buteen en 1-hexeen; vinylethers; vinylesters 50 zoals vinylacetaat en vinylpropionaat; acrylzuuresters; methacrylzuuresters; en acrylonitril, waarvan de hoeveelheden liggen in de trajecten van 0 tot 40 mol%, bij voorkeur 0 tot 25 mol%, en met meer voorkeur 0 tot 15 mol%.

- Daarna kunnen bij voorkeur deze polyethenen worden gemodificeerd door zuuranhydride-, of epoxy-groepen. Die modificaties worden uitgevoerd door bekende copolymerisatie- en entpolymerisatietechnieken 55 onder toepassing van bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, citraconzuuranhydride, itaconzuuranhydride, acrylzuur, methacrylzuur, hydroxyethylmethacrylaat, aminoethylmethacrylaat, glycidylmethacrylaat en glycidylacrylaat. De hoeveelheid van het polyetheen, gemodificeerd met die reactieve groepen, is 0 tot 25

mol%, bij voorkeur 0,01 tot 15 mol%, en met meer voorkeur 0,02 tot 5 mol%.

De polypropenen welke kunnen worden toegepast als alkeenharsen volgens de uitvinding, zijn die die 80 mol% polypropeneenheden in de totale hars bevatten, en kunnen worden onderworpen aan copolymerisatie of entpolymerisatie met andere onverzadigde monomeren die in staat zijn tot copolymerisatie bijvoorbeeld alfa-alkenen zoals etheen, 1-buteen en 1-hexaan; vinylethers; vinylesters zoals vinylacetaat en vinylpropionaat; acrylzuuresters; methacrylzuuresters en acrylonitril, de hoeveelheden waarvan liggen in het traject van 0 tot 20 mol%.

Daarna kunnen bij voorkeur deze polypropenen worden gemodificeerd door zuuranhydride-, hydroxyl-, amino- en epoxygroepen. Deze modificaties worden uitgevoerd door bekende copolymerisatie en entpolymerisatie onder toepassing van bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, acrylzuur, methacrylzuur, hydroxyethylmethacrylaat, aminoethylmethacrylaat en glycidylmethacrylaat, bij voorkeur een gemodificeerd polypropene geënt met maleïnezuuranhydride en acrylzuur. De hoeveelheid van het polypropene gemodificeerd met deze reactieve groepen is 0 tot 20 mol% en bij voorkeur 0,01 tot 5 mol%. Voorts kan een poly-4-methyl-1-penteen worden gebruikt als een alkeenhars volgens de uitvinding, een polymeer in hoofdzaak samengesteld uit 4-methyl-1-penteen-eenheden, ook worden gemodificeerd met deze reactieve groepen.

Voorts kan aan de harssamenstelling volgens de uitvinding ook een derde component worden toegevoegd, die in staat is tot reageren met de reactieve groep van het maleimide-copolymeer en/of alkeen. Voorbeelden van de combinatie omvatten maleïnezuur-gemodificeerd maleimide-copolymeer/maleïnezuuranhydride-gemodificeerd polyetheen/diaminen, zoals diaminodifenylether of polyamine-verbindingen, zoals een polyallylamine en carboxyl-gemodificeerde maleimide-copolymeer/carboxyl-gemodificeerde polypropenen/diepoxyverbindingen of epoxyharsen, zoals diglycidyltalaat. In de harssamenstellingen volgens de uitvinding, is het gehalte (gewichtsverhouding) van de bovenvermelde hars a) N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alkeen-copolymeer en de hars b) polyalkeen 5 - 99 : 95 - 1, bij voorkeur 50 - 99 : 50 - 1, met meer voorkeur 70 - 98 : 30 - 2.

Gemodificeerde materialen van viscoëlastische elastomeren zijn die een glasovergangstemperatuur bezitten van 10°C of minder, zoals dieen-elastomeren en gehydrogeneerde elastomeren daarvan, alkeen-elastomeren, acrylelastomeren, silicoon-elastomeren, fluor-elastomeren, urethanelastomeren, esterelastomeren en amide-elastomeren. Deze elastomeren kunnen worden gemodificeerd door verschillende reactieve groepen, voorbeelden waarvan omvatten zuuranhydride, carbonzuur en derivaten daarvan, en hydroxyl, amino, epoxy, alkoxysilyl, isocyanaatgroepen, acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, fumaarzuur, glycidylacrylaat, glycidylmethacrylaat, 2-aminoethylacrylaat, 2-aminoethylmethacrylaat, 2-hydroxyethylacrylaat, 2-hydroxyethylmethacrylaat, triëthoxysilylpropylacrylaat en triëthoxysilylpropylmethacrylaat. Die modificaties worden uitgevoerd met een bekende methode zoals copolymerisatie of entpolymerisatie.

Voorbeelden van gemodificeerde elastomeren omvatten voorts zuuranhydride-gemodificeerde materialen, epoxy-gemodificeerde materialen of hydroxy-gemodificeerde materialen van dieen-elastomeren zoals een polybutadieen, een styreen/butadieenrubber, een acrylonitril/butadieenrubber, een acrylonitril/styreen/butadieen-rubber, methyl-methacrylaat/styreen/butadieen, een isopreenrubber en een chloorpreeenrubber; zuuranhydride-gemodificeerde materialen, epoxy-gemodificeerde materialen of carboxy-gemodificeerde materialen van gehydrogeneerde dieen-elastomeren; zuuranhydride-gemodificeerde materialen, epoxy-gemodificeerde materialen, carboxy-gemodificeerde materialen of hydroxy-gemodificeerde materialen van alkeen-elastomeren, zoals een etheen/propeen (ethyl-ideen-norborneen)-rubber, een butylrubber, een ethyleen/vinylacetaatrubber en ethyleen/methylacrylaat; zuuranhydride-gemodificeerde materialen, epoxy-gemodificeerde materialen of amino-gemodificeerde materialen van een acrylrubber in hoofdzaak samengesteld uit ethylacrylaat; epoxy-gemodificeerde materialen, hydroxy-gemodificeerde materialen of amino-gemodificeerde materialen van een polysiloxaan.

Selectie van die elastomeercomponenten verschaft de harssamenstellingen fysische eigenschappen, zoals schokbestandheid bij lage temperatuur, oliebestandheid, vormeigenschappen en weersbestandheid. De toepassing van gemodificeerde materialen van dieen-elastomeren voorziet deze van Izod slagsterkte bij lage temperatuur, en de gemodificeerde materialen van alkeen-elastomeren en acrylelastomeren voorziet deze van weersbestandheid en Izod slagsterkte.

Het reactieve groep-gehalte van het gehele elastomeer is 0,001 tot 30 mol%, bij voorkeur 0,01 tot 20 mol%, en met meer voorkeur 0,05 tot 5 mol%.

Aan de harssamenstelling volgens de uitvinding kan vervolgens ook een derde component worden toegevoegd die in staat is tot reageren met de reactieve groep van het maleimide-copolymeer en/of gemodificeerde elastomeer. Voorbeelden van de combinatie omvatten maleïnezuur-anhydride-gemodificeerd maleimide-copolymeer/maleïnezuur-anhydride-gemodificeerde elastomeer/diaminoverbindingen zoals diaminodifenylether en hydroxy-gemodificeerd maleimide-copolymeer/hydroxy-gemodificeerd elastomeer/

diëpoxy-verbindingen zoals diglycidylftalaat.

De polyamideharsen die de harssamenstellingen volgens de uitvinding samenstellen zijn polyamiden verkregen uit de ringopening-polymerisatie van lactam zoals epsilon-caprolactam en omega-dodecalactam; polyamiden verkregen uit aminosuren zoals 6-aminocapronzuur; 11-aminoundecaanzuur en

- 5 12-aminododecaanzuur; polyamiden verkregen uit alifatische, cycloalifatische en aromatische diaminen zoals ethyleendiamine, tetramethyleendiamine, hexamethyleendiamine, undecamethyleendiamine, dodecamethyleendiamine, 2,2,4-trimethylhexamethyleendiamine, 1,3- of 1,4-bis-(aminomethyl)cyclohexaan, bis(4,4'-aminocyclohexyl)methaan, methaxyleendiamine en paraxyleendiamine, en alifatische, cycloalifatische en aromatische dicarbonzuren zoals adipinezuur, krukzuur, sebacinezuur, dodecaandicarbonzuur, 10 1,4-cyclohexaandicarbonzuur, isoftaalzuur en tereftaalzuur, en copolymeren en mengsel daarvan. Daaronder zijn nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12, nylon 46 bruikbaar.

In het algemeen kunnen bekende smeltpolymerisatie, oplossingspolymerisatie, vaste-fase polymerisatie en gecombineerde polymerisaties daarvan worden aangenomen als de werkwijzen voor polymerisatie van deze polyamiden. In het algemeen is het molecuulgewicht van de polyamiden bij voorkeur, 10.000 of meer.

- 15 Sommige elastomeren worden bij voorkeur aan de harssamenstellingen volgens de uitvinding bijgemengd. De elastomeren van macromoleculaire verbindingen met glasovergangstemperaturen van 10°C of minder, welke in harssamenstellingen volgens de uitvinding worden gebruikt, omvatten alkeen-elastomeren, dieen-elastomeren, en gehydrogeerde elastomeren daarvan, acrylelastomeren, silicoon-elastomeren en fluor-elastomeren. De alkeen-elastomeren en acryl-elastomeren hebben voorkeur in termen van weersbe- 20 standheid en mechanische sterkte.

- Voorbeelden van alkeen-elastomeren omvatten butylrubber en etheen-elastomeren. De butylrubber is in hoofdzaak samengesteld uit polyisobutyleen. Het etheen-elastomeer, een polyetheen en copolymeer daarvan, is samengesteld uit 50 mol% of meer, bij voorkeur 75 mol% of meer uit etheen-eenheden in het totale elastomeer. Voorbeelden van andere onverzadigde monomeren die in staat zijn tot copolymerisatie 25 met etheen omvatten alfa-alkenen zoals propene, 1-buteen en 1-hexeen, vinylethers, vinylesters zoals vinylacetaat en vinylpropionaat, acrylestere, methacrylestere en acrylonitril. Zij kunnen worden gevormd door copolymerisatie of ent-polymerisatie volgens bekende methoden.

- Het acryl-elastomeer is in hoofdzaak samengesteld uit acrylestere zoals methylester, ethylester of butylester van acrylzuur. Voorbeelden van andere componenten die in staat zijn tot copolymerisatie 30 daarmee omvattende aromatische monomeren zoals styreen, methacrylestere en vinylacetaat.

- Die elastomeren worden gemodificeerd door een zuuranhydride-, hydroxyl- of epoxygroep. Die modificaties worden uitgevoerd met bekende copolymerisaties of entpolymerisatie onder toepassing van bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, citraconzuuranhydride, itaconzuuranhydride, acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, hydroxyethylmethacrylaat, glycidylmethacrylaat en glycidylacrylaat. De hoeveelheid van het elastomeer 35 gemodificeerd met deze reactieve groepen is 0 tot 25 mol%, bij voorkeur 0,01 tot 15 mol%, en met meer voorkeur 0,02 tot 5 mol%.

- Meer praktische voorbeelden van deze elastomeren omvatten met zuuranhydride gemodificeerde etheen/propeen-rubber, een glycidylmethacrylaat-gemodificeerd materiaal, een etheen/acrylzuur-copolymeer, een etheen/glycidylmethacrylaat-copolymeer, een etheen/ethylacrylaat/glycidylmethacrylaat-copolymeer, 40 een etheen/ethylacrylaat/maleïnezuuranhydride-copolymeer, een etheen/vinylacetaat/maleïnezuuranhydride-copolymeer, een ethylacrylaat/glycidylmethacrylaat-copolymeer en een ethylacrylaat/butylacrylaat/maleïnezuuranhydride-copolymeer.

- In de harssamenstellingen volgens de uitvinding is het gehalte (gewichtsverhouding) van een N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alkeen-copolymeer, een polyamidehars en een elastomeer 1 - 99 : 99 - 1 : 0 - 40, 45 bij voorkeur 5 - 95 : 95 - 5 : 0 - 30, en meer met voorkeur 10 - 75 : 90 - 25 : 1 - 25. Wanneer het gehalte van het maleimide-copolymeer 1 gew.% of minder is, wordt een hars met geringe warmtebestandheid en geringe stijfheid ongewenst verkregen. Aan de andere kant wordt wanneer het elastomeergehalte 40 gew.% of meer is, een hars met mogelijk afgenomen warmtebestandheid en stijfheid ongewenst verkregen.

- Voorbeelden van de polyesterhars toegepast in de harssamenstelling volgens de uitvinding omvatten 50 polybutyleentereftalaat, polyacrylaat en vloeibaar-kristallijne polyester.

- Voorbeelden van de elastomeren toegepast in de harssamenstellingen volgens de uitvinding omvatten dieen-elastomeren en gehydrogeneerde materialen daarvan zoals polybutadieen, styreen/butadieen-copolymeer, acrylonitril/butadieen-copolymeer, acrylonitril/styreen/butadieen-copolymeer, methylmethacrylaat/styreen/butadieen-copolymeer, polyisobuteen en polychloropreen; alkeen-elastomeren 55 zoals etheen/propeen (ethylideen-norborneen)-rubber, butylrubber, etheen/vinylacetaat-rubber en etheen/methylacrylaat; acrylrubber, in hoofdzaak samengesteld uit acrylester, silicoon-elastomeren, fluorelastomeren, urethan-elastomeren, ester-elastomeren en amido-elastomeren.

De bovenvermelde elastomeren zijn gemodificeerd door een zuuranhydride-, epoxy- of hydroxylgroep. Vervolgens is het gehalte van de reactieve groep 0,001 tot 30 mol% van het totale elastomeer, bij voorkeur 0,01 tot 20 mol%, en met meer voorkeur 0,05 tot 5 mol%.

Vervolgens kunnen verschillende soorten katalysatoren aan dit systeem worden toegevoegd, teneinde de
5 reactie van een maleimide-copolymeer, polyesterhars en elastomeer te bevorderen.

Voorts kunnen de dispergeerbaarheid en verenigbaarheid van elke component worden verbeterd door mengen van polyaminoverbindingen zoals een diaminodifenylether, polyepoxy-verbinding; zoals een resorcinol-glycidylether en een diglycidyl-itaalether; componenten die in staat zijn tot reactie met maleimide-copolymeren, een polyesterhars en een elastomeer.

10 Volgens de uitvinding is het gehalte (gewichtsverhouding) van een alkylmaleimide/alkeen-copolymeer, een polyesterhars en een elastomeer 1 - 99 : 99 - 1 : 0 - 40, bij voorkeur 5 - 95 : 95 - 5 : 5 - 40, en met meer voorkeur 10 - 75 : 90 - 25 : 10 - 30. Wanneer het gehalte van het alkylmaleimide/alkeen-copolymeer 1 gew.% of minder is, wordt een hars met geringe warmtebestandheid en geringe stijfheid ongewenst verkregen. Aan de andere kant, wanneer het elastomeergehalte 40 gew.% of meer is, wordt een hars met
15 geringe stijfheid ongewenst verkregen.

Aan de harssamenstellingen volgens de uitvinding kunnen andere harsen worden bijgemengd, bijvoorbeeld een acrylhars, een polystyreen, een polyvinylchloridehars, een polyfenyleenether, een polyacetaal, een polyamide, een polyester, een polyfenyleensulfide, een polyimide, polycarbonaat, een polysulfon en een fluorhars, en een elastomeer zoals een dieen-elastomeer, een alkeen-elastomeer, acrylelastomeer, een
20 urethan-elastomeer, een fluor-elastomeer of een silocoon-elastomeer, en een ongeordende blok en entpolymeer daarvan.

Voorts worden de bovenvermelde maleimide en alkenen gepolymeriseerd in tegenwoordigheid van rubberachtige polymeren, en de resulterende entpolymeren kunnen worden gebruikt.

Tijdens praktisch gebruik kunnen de harssamenstellingen volgens de uitvinding worden gemengd met
25 anorganische en organische vulmiddelen, zoals verschillende typen kleurstof, glasvezels waarvan het oppervlak behandeld kan zijn, koolstofvezels, kaliumtitanaat, asbest, silicooncarbide, keramische vezels, metaalvezels, silicoonnitride, bariumsulfaat, kaliumsulfaat, kaolien, klei, pyrofylliet, zeoliet, mica, talk, ferriet, calciumsilicaat, calciumcarbonaat, magnesiumcarbonaat, antimoontrioxide, zinkoxide, titaanoxide, ijzeroxide, glasballon en aramidevezel; warmtestabilisatoren zoals gehinderd fenol en organische fosforzuurester;
30 ultraviolet lichtstabilisator van benzotriazoolreeksen of gehinderde aminereeksen; vlamvertragende middelen, blaasmiddelen, antistatische middelen en verschillende typen glijmiddel. Voorts kunnen de vormingsobjecten worden geplaat, bekleed en bedrukt.

De werkwijzen ter bereiding van de harssamenstellingen volgens de uitvinding omvatten bijvoorbeeld een werkwijze waarbij een N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alkeen-copolymeer in de vorm van poeder of pellet
35 en andere toevoegsels worden gemengd, of zij worden toegevoerd aan een extrusieinrichting zonder mengen en daarna snel-gekneed.

Voorbeelden

De harssamenstellingen volgens de uitvinding worden toegelicht onder verwijzing naar de volgende
40 voorbeelden.

De molecuulgewichten van de bereide polymeren werden berekend door omzetting in die van polystyreen onder toepassing van GPC (HLC-802A, TOSOH CORPORATION).

De samenstelling van de bereide polymeren werd in hoofdzaak bepaald door elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie.

45 De weersbestandheid van de bereide polymeren werd bepaald uit veranderingen in fysische eigenschappen en uiterlijk na bestraling gedurende 200 uren onder toepassing van een Weather meter (Suga testapparatus Co., Ltd.).

De warmtevervormingstemperatuur, buigstijfheid en buigmodulus, en Izod slagsterkte van de bereide polymeren werden bepaald volgens respectievelijk ASTM D790 en ASTM D256.

50 [Referentievoorbeeld 1]

Bereiding van N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alkeen-copolymeren.

A-1

In een autoclaaf (50 liter) die een roerinrichting, stikstof-toevoerbuis, thermometer en een ontluchtingsbuis bezat werden aangebracht 2780 gram (25 mol) N-methyl-maleimide, 71 g (0,5 mol) glycidylmethacrylaat, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) en 35 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen
55 was gespoeld met stikstof, werd 5610 g (100 mol) isobuteen toegevoegd en daarna 12 uren gereageerd bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgelopen in ethanol om polymeer uit te scheiden. Het polymeer werd gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 4175 g. Door onderwerpen van het verkregen polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bereide polymeer 49,5 mol% maleimide-eenheden en 0,8 mol% glycidylmethacrylaat-eenheden bevatte. Het

5 verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 213.000.

A-2

In dezelfde reactor als toegepast in A-1 werden geplaatst 2780 g (25 mol) N-methyl-maleimide, 48 g (0,4 mol) 4-aminostyreen, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azobisbutyronitrile (AIBN) en 35 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 5610 g (50 mol) isobuteen toegevoegd en daarna werd

10 gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgelopen in ethanol voor het verscheiden van een polymeer. Het polymeer werd onder verminderde druk 24 uren bij 60°C gedroogd, met een opbrengst van 4182 g. Door onderwerping van het verkregen polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bereide polymeer 50 mol% maleimide-eenheden en 1,0 mol% 4-aminostyreeneenheden bevatte. Het verkregen

15 polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 250.000.

A-3

Een N-cyclohexylmaleimide/glycidyl methacrylaat/isobuteen-copolymeer werd bereid met dezelfde werkwijze als in A-1 behalve dat N-cyclohexylmaleimide werd gebruikt in plaats van N-methylmaleimide.

Het bereide polymeer bevatte op basis van elementanalyse 51 mol% maleimide-eenheden en 0,6 mol% glycidylmethacrylaat-eenheden. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 277.000.

20 glycidylmethacrylaat-eenheden. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 277.000.

A-4

Een N-methyl-maleimide/isobuteen-copolymeer werd bereid op dezelfde wijze als toegepast in A-1 zonder glycidylmethacrylaat. Het bereide polymeer had 50 mol% maleimide-eenheden en een molecuulgewicht (MW) van 240.000.

25 B-1

Een copolymeer bestaande uit 91,86 mol% etheen-eenheden, 7,93 mol% ethylacrylaat-eenheden en 0,21 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden.

B-2

Een copolymeer bestaande uit 97,20 mol% etheen-eenheden, 2,80 mol% glycidylmethacrylaat-eenheden.

30 B-3

Een polypropreen dat was gemodificeerd door de reactie-extrusie-techniek, en waarin 0,4 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden waren geënt.

[Voorbeelden 1-5 en vergelijkingsvoorbeelden A en 1]

De maleimide/isobuteen-copolymeren en alkeenharsen, bereid in het referentievoorbeeld waren vooraf geschud en gemengd in de vorm van poeder of pellet van de harssamenstellingen getoond in tabel 1, en daarna gekneet en geëxtrudeerd onder toepassing van een biaxiale extrusie-inrichting (Laboplastomill; Toyo Seiki So., Ltd.) tweemaal bij 260 tot 320°C ter vorming van pellets. De verkregen pellets werden injectie-gevormd onder toepassing van een injectievormpers (Panajection; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) bij cilindertemperaturen van 260 tot 350°C en vormtemperaturen van 100 tot 140°C ter bereiding van monsters

40 voor het meten van fysische eigenschappen. De verkregen resultaten worden getoond in tabellen 1 tot 4.

TABEL 1

		Maleimide copolymeer (gewicht-%)	Alkeenhars (gewicht-%)
45			
	Voorbeeld	1 A-1 (80)	B-1 (20)
		2 A-1 (75)	B-2 (25)
		3 A-1 (85)	B-3 (15)
50		4 A-2 (80)	B-1 (20)
		5 A-3 (75)	B-1 (25)
	Vergelijkingsvoorbeeld	A A-4 (80)	B-2 (20)
	Vergelijkingsvoorbeeld	1 A-4 (100)	-

TABEL 2

Monster		Warmte- vervormings- temperatuur (°C)	Buigstijfheid (kg/cm ²)	Buigmodulus (kg/cm ²)	Izod slagsterkte (kg.cm/cm)
5					
10	Voorbeeld	1	157	1020	38.000
		2	152	920	34.000
		3	155	780	33.000
		4	155	920	35.000
		5	180	780	25.000
	Vergelijkingsvoorbeeld	A	153	730	31.000
	Vergelijkingsvoorbeeld	1	158	1350	48.500

TABEL 3

Monster		Coëfficiënt van lineaire thermische expansie (X 10 ⁻⁵ cm/cm°C)	Vorm-krimp (%)	Dimensionele veranderings- snelheid* (%)
20				
25	Voorbeeld	1	5,0	0,4
		2	5,6	0,5
		3	5,1	0,6
		4	5,2	0,5
		5	5,7	0,5
	Vergelijkingsvoorbeeld	A	5,2	0,5
30	Vergelijkingsvoorbeeld	1	4,8	0,4

* Na 24 uren onderdompeling in water bij 23°C.

TABEL 4

Monster		Voor bestraling		Na bestraling	
		buigstijfheid (kg/cm ²)	Izod slagsterkte kg.cm/cm	buigstijfheid (kg/cm ²)	Izod slagsterkte kg.cm/cm
40					
45	Voorbeeld	1	1020	32	1100
		2	920	48	930
		3	780	18	760
		4	920	24	920
		5	780	12	730
	Vergelijkingsvoorbeeld	A	730	8	730
	Vergelijkingsvoorbeeld	1	1350	2	1380

50 [Referentievoorbeeld 2]

Bereiding van N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alken-copolymeren.

A-5

In een autoclaaf (50 liter) met een roerinrichting, stikstof-introductiebuis, thermometer en ontluchtingsbuis werden aangebracht 2780 (25 mol) N-methylmaleimide, 65 g (0,5 mol) 2-hydroxyethylmethacrylaat, 3,2 g

55 (0,02 mol) 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) en 35 liter dioxaan. Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 5610 g (100 mol) isobuteen toegevoegd en vervolgens gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgegoten in ethanol voor het uitscheiden van een polymeer. Het polymeer werd gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 4180 gram. Door onderwerpen van het verkregen polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bereide polymeer 49,5 mol% maleimide-eenheden en 0,8 mol% glycidylmethacrylaat-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 232.000.

A-6

In dezelfde reactor als toegepast in A-5 werden aangebracht 2780 (25 mol) N-methylmaleimide, 49 g (0,5 mol) maleïnezuuranhydride, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) en 35 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 5610 (50 mol) isobuteen toegevoegd en daarna gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgegoten in ethanol voor het uitscheiden van een polymeer. Het polymeer werd gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 4182 gram. Door onderwerping van het verkregen polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie, bleek dat het bereide polymeer 49,0 mol% maleimide-eenheden en 1,0 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 250.000.

A-7

Een N-cyclohexyl-maleimide/maleïnezuuranhydride isobuteen-copolymeer werd bereid met dezelfde methode als toegepast in A-6 behalve dat N-cyclohexylmaleimide werd gebruikt in plaats van N-methylmaleimide.

De resultaten van het bereide polymeer op basis van elementanalyse toonde dat het polymeer 51 mol% maleimide-eenheden en 1,0 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 197.000.

A-8

Een N-methylmaleimide/isobuteen-copolymeer werd bereid met dezelfde methode als gebruikt in A-5 zonder 2-hydroxyethylmethacrylaat. Het bereide polymeer had 50 mol% maleimide-eenheden en een molecuulgewicht (MW) van 240.000.

Gemodificeerde elastomeren.

B-4

Een acrylonitril/butadien/glycidyl-methacrylaat-copolymeer werd bereid met de bekende emulsie-polymerisatie. Het verkregen copolymeer bestond uit 35 mol% acrylonitril, 62 mol% butadien en 3 mol% glycidylmethacrylaat met een Mooney-viscositeit van 44.

B-5

Er werd een in de handel verkrijgbaar acrylonitril/butadien-rubber (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) gebruikt dat een Mooney-viscositeit bevat van 45.

B-6

Een gemodificeerd copolymeer bestaande uit 60 mol% ethylacrylaat, 38 mol% butylacrylaat en 2 mol% glycidylmethacrylaat werd bereid door de bekende suspensiepolymerisatie.

B-7

Een copolymeer bestaande uit 60 mol% ethylacrylaat en 40 mol% butylacrylaat werd bereid door de bekende suspensiepolymerisatie.

B-8

Een gemodificeerd elastomeer werd bereid onder toepassing van etheen/propeen/ethylideennorborneen elastomeer met 1,5 mol% maleïnezuuranhydride ent-gepolymeriseerd door de reactie-extrusiemethode.

B-9

Er werd een in de handel verkrijgbare etheen/propeen-rubber (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) gebruikt die een Mooney-viscositeit had van 42.

[Voorbeelden 7-11 en vergelijkingsvoorbeelden 2-5]

De maleimide-copolymeren en gemodificeerde elastomeren werden eerst geschud en gemengd in de vorm van poeder of pellet van de harssamenstellingen getoond in tabel 5, en daarna gekneet en geëxtrudeerd onder toepassing van een biaxiale extrusie-inrichting (Laboplastomill; Toyo Seiki Co., Ltd.) tweemaal bij 260 tot 320°C ter vorming van pellets. De verkregen pellets werden injectie-gevormd onder toepassing van een injectie-vormpers (Panajection; Matsushita Electric Industrial Company Co., Ltd.) bij cilindertemperaturen van 260 tot 350°C en vormtemperaturen van 100 tot 140°C ter bereiding van monsters voor het meten van fysische eigenschappen.

De warmte-ervormingstemperatuur, warme-draadexpandeerbaarheid, buigstijfheid en buigmodulus en Izod slagsterkte van de bereide monsters werden bepaald door respectievelijk ASTM D648, ASTM D694, ASTM D790 en ASTM D256. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 6.

De grensvlakmicrostructuren van de monsters verkregen door voorbeeld 9 en vergelijkingsvoorbeeld 5 worden getoond in respectievelijk figuur 1 en figuur 2. Uit de microfoto's is af te leiden dat afzonderlijke componenten fijner gedispergeerd zijn in voorbeeld 9 dan in vergelijkingsvoorbeeld 5.

5

TABEL 5

		Maleimide copolymeer (gewicht-%)	Elastomeer (gewicht-%)
10	Voorbeeld	7 A-5 (80)	B-4 (20)
		8 A-5 (75)	B-6 (25)
		9 A-5 (85)	B-8 (15)*
		10 A-6 (70)	B-8 (30)
		11 A-7 (80)	B-6 (20)
15	Vergelijkingsvoorbeeld	2 A-8 (100)	—
		3 A-8 (80)	B-5 (20)
		4 A-8 (75)	B-7 (25)
		5 A-8 (85)	B-9 (15)

20 * 5000 dpm diaminodifenylother werd gemengd.

TABEL 6

	Monster	Warmtever- vormings- temp. (°C)	Coëfficiënt van lineaire thermische expansie (x 10 ⁻⁵ cm/cm °C)	Buig- stijfheid (kg/cm ²)	Buig- modulus (kg/cm ²)	Izod slagsterkte (kg.cm/ cm)
30	Voorbeeld	7 160	5,1	920	35.000	28
		8 157	5,2	850	29.000	45
		9 158	5,0	890	32.000	35
		10 156	5,1	820	27.000	52
		11 178	5,5	780	24.000	21
35	Vergelijkingsvoorbeeld	2 158	4,9	1200	48.000	2
		3 152	5,3	330	29.000	3
		4 142	7,0	280	20.000	3
		5 148	6,8	460	21.000	2

40 [Referentievoorbeld 3]

Bereiding van N-alkyl-gesubstitueerde maleimide/alkeen-copolymeren.

A-9

In een autoclaaf (50 liter) voorzien van een roerinrichting, stikstof-toevoerbuis, thermometer en ontluchtingsbuis werden aangebracht 2780 g (25 mol) N-methylmaleimide, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azonisisobutyronitril (AIBN) en 40 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen was gespoeld met stikstof, werd 2805 g (50 mol) isobuteen toegevoegd en daarna gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgegoten in ethanol voor het uitscheiden van een polymeer. Het verkregen polymeer werd gezuiverd door herprecipitatie met dioxan/ethanol, en daarna gedroogd onder verminderde druk gedurende 24 uren bij 60°C, met de opbrengst van 4030 g. Door onderwerping van het verkregen polymeer aan elementanalyse (C: 64,7 gew.%; H: 7,8 gew.%; en N: 8,4 gew.%), werd gevonden dat het bereide polymeer 50 mol% maleimide-eenheden bevatte en een molecuulgewicht bezat van 223.000.

A-10

In dezelfde autoclaaf, als toegepast in A-9 werden geplaatst 2780 g (25 mol) N-methylmaleimide, 71 g (0,5 mol) glycidylmethacrylaat, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) en 35 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 5610 g (100 mol) isobuteen toegevoegd, en daarna gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

De reactie-inhoud werd uitgegoten in ethanol voor het uitscheiden van een polymeer. Het polymeer werd

gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 4175 g.

Door onderwerping van het verkregen polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bereide polymeer 49,5 mol% maleimide-eenheden en 0,8 mol% glycidylmethacrylaateenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 213.000.

5 A-11

In dezelfde autoclaaf als toegepast in A-9 werden aangebracht 2780 g (25 mol) N-methylmaleimide, 49 g (0,5 mol) maleïnezuuranhydride, 3,2 g (0,02 mol) 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) en 35 liter dioxan. Nadat het mengsel enkele malen was gespoeld met stikstof, werd 5610 g (100 mol) isobuteen toegevoegd, en daarna werd dit tot reactie gebracht gedurende 12 uren bij 60°C.

10 De reactie-inhoud werd uitgegoten in ethanol voor het uitscheiden van een polymeer. Het polymeer werd gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 4182 g.

Door onderwerpen van het verkregen polymeer aan elementanalyse en de zuuranhydride waarvan de groepen methyl-veresterd waren, aan ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bepaalde polymeer 49,0 mol% maleimide-eenheden en 1,0 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden bevatte. Het verkregen

15 polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 250.000.

A-12

Een N-cyclohexylmaleimide/glycidyl-methacrylaat/isobuteen-copolymeer werd bereid met dezelfde werkwijze als toegepast in A-10 behalve dat N-cyclohexyl-maleimide in plaats van N-methyl-maleimide werd gebruikt.

20 De resultaten van het bereide polymeer door elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie toonde dat het 51 mol% polymeer-maleimide-eenheden en 0,6 mol% glycidyl-methacrylaat-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 277.000.

Polyamiden en elastomeren.

B-10

25 Nylon 6 (UBE Nylon 1013 B, UBE INDUSTRIES LTD.)

B-11

Nylon 66 (UBE Nylon 2020 B, UBE INDUSTRIES LTD.)

C-1

30 Een copolymeer bestaande uit 91,86 mol% etheen-eenheden, 7,93 mol% ethylacrylaateenheden en 0,21 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden.

C-2

Een gemodificeerd etheen/propeen-elastomeer waarin een etheen/copolymeer bestaande uit 75 mol% etheen-eenheden, 25 mol% propheen-eenheden en 1 mol% maleïnezuuranhydride was entgepolymeriseerd met de reactie-extrusietechniek.

35 C-3

Een copolymeer bestaande uit 60 mol% ethylacrylaat-eenheden, 38 mol% butylacrylaat-eenheden en 2 mol% glycidyl-methacrylaat-eenheden.

[Voorbeeld 12]

40 Het N-methyl-maleimide/isobuteen-copolymeer (A-9), polyamidehars (B-10) en elastomeer (C-3) bereid in het referentievoorbeeld 3 werden eerst geschud en gemengd in de vorm van poeder of pellet met samenstelling getoond in tabel 1, en daarna gekneet en geëxtrudeerd onder toepassing van een biaxiale extrusie-inrichting (Laboplastomill; Toyo Seiki Co., Ltd.) tweemaal onder de atmosfeer van stikstof bij 240 tot 280°C ter vorming van pellets. De verkregen melk-witte pellets werden injectiegevormd onder toepassing van een injectie-vormpers (Panajection; Matsushita Electric Industrial Company Co., Ltd.) bij injectievorm-
45 temperaturen van 300°C en gevormd bij vormtemperaturen van 100°C ter bereiding van monsters voor het meten van fysische eigenschappen. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 8.

[Voorbeelden 13-17 en vergelijkingsvoorbeelden 6-7]

50 Zoals in voorbeeld 12, werden de harssamenstellingen getoond in tabel 7 smelt-gekneden bij 260 tot 350°C ter vorming van pellets, die werden injectie-gevormd bij cilindertemperaturen van 260 tot 350°C en vormtemperaturen van 800 tot 140°C ter bereiding van monsters. Deze monsters werden gemeten voor fysische eigenschappen. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 8.

TABEL 7

		Maleimide- copolymeer (gew.%)	Amidehars (gew.%)	Elastomeer (gew.%)
5				
	Voorbeeld	12 A-9 (35)	B-10 (55)	C-3 (10)
		13 A-10 (32)	B-10 (53)	C-1 (15)
		14 A-11 (25)	B-10 (63)	C-2 (12)
10		15 A-10 (45)	B-11 (45)	C-2 (25)
		16 A-12 (35)	B-11 (40)	—
		17 A-11 (38)	B-10 (62)	—
	Vergelijkingsvoorbeeld	6 —	B-10 (100)	—
		7 —	B-11 (100)	—

TABEL 8

	Monster	Warmtever- vormings- tempera- tuur (°C)	Buig- stijfheid (kg/cm ²)	Buig- modulus (kg/cm ²)	Izod slagsterkte (kg.cm/cm)	
20						
					voor bestraling	na
25	Voorbeeld	12 160	1220	38.000	25	23
		13 156	1020	35.000	38	39
		14 155	880	33.000	22	22
		15 157	920	35.000	24	21
30		16 181	780	28.000	14	12
		17 160	1260	40.000	11	12
	Vergelijkingsvoorbeeld	6 60	1100	29.000	6	—
		7 70	1100	29.000	3	—

35

[Referentievoorbeeld 4]

Bereiding van N-alkyl-gesubstitueerd maleimide/alkeen-copolymeren.

A-13

In een autoclaaf (30 liter) voorzien van een roerinrichting, isobuteen-toevoerbuis, thermometer en
 40 ontluchtingsbuis werden aangebracht 1180 g N-methyl-maleimide, 153 g 2-hydroxyethylmethacrylaat, 8 g
 perbutyl-neodecanaat en 15 liter van een tolueen/methanol-gemengd oplosmiddel (een gewichtsverhouding
 van 1:1). Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 8,5 liter vloeibaar gemaakt
 isobuteen toegevoegd en daarna gereageerd bij 60°C gedurende 12 uren.

Het deeltjespolymeer dat uit de reactie was verkregen, werd afgescheiden door centrifugeren en
 45 gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 1770 g. Het
 verkregen polymeer werd herprecipiteerd met een chloroform/methanol-oplosmiddel; daarna werd door
 onderwerping van het polymeer aan elementanalyse en ¹N-NMR spectrometrie gevonden dat het bereide
 polymeer 49,5 mol% maleimide-eenheden, 1,0 mol% 2-hydroxyethylmethacrylaat-eenheden en 49,5 mol%
 isobuteen-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 265.000.

50 A-14

In dezelfde reactie als gebruikt in A-13, werden aangebracht 1180 g N-methylmaleimide, 23 g maleïne-
 zuuranhydride, 8 g perbutylneodecanaat en 15 liter van een tolueen/methanol-gemengd oplosmiddel (een
 gewichtsverhouding van 1:1). Nadat het mengsel enkele malen met stikstof was gespoeld, werd 8,5 liter
 vloeibaar gemaakt isobuteen toegevoegd, en daarna gereageerd gedurende 12 uren bij 60°C.

55 Het deeltjespolymeer, dat uit de reactie was verkregen, werd afgescheiden door centrifugeren en
 gedroogd onder verminderde druk bij 60°C gedurende 24 uren, met de opbrengst van 1750 g. Door
 onderwerpen van het verkregen polymeer aan elementanalyse en door onderwerpen van het

maleïnezuuranhydride-gedeelte van het polymeer aan ¹N-NMR spectrometrie, werd gevonden dat het bereide polymeer 49 mol% maleimide-eenheden, 1,0 mol% maleïnezuuranhydride-eenheden en 50 mol% isobuteen-eenheden bevatte. Het verkregen polymeer had een molecuulgewicht (MW) van 270.000.

Polyesterhars.

5 B-12

Polybutyleen-tereftalaat (UBE Nylon 2020 B, NOVADUR, MITSUBISHI KASEI Corp.).

Elastomeren.

C-4

10 Een copolymeer bestaande uit 97,20 mol% ethyleen-eenheden en 2,80 mol% glycidylmethacrylaateenheden.

C-5

Een etheen/propeen-elastomeer bestaande uit 73 gew.% etheen-eenheden en 27 gew.% propeneenheden dat was gemodificeerd met 0,5 gew.% maleïnezuuranhydride.

[Voorbeelden 18-21 en vergelijkingsvoorbeeld 8]

15 De maleimide/isobuteen-copolymeren, polybuteen-tereftalaatharsen en elastomeren getoond in referentievoorbeeld 4, werden eerst geschud en gemengd in de vorm van poeder of pellets van de hars-samenstellingen (gewicht-verhouding) getoond in tabel 9, en daarna gekneet en geëxtrudeerd onder toepassing van een biaxiale extrusieinrichting (Laboplastomill; Toyo Seiki Co., Ltd.), tweemaal bij 260 tot 320°C ter vorming van pellets. De verkregen pellets werden injectie-gevormd onder toepassing van een
20 injectievormpers (Panajection; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) bij cilindertemperaturen van 260 tot 350°C en vormtemperaturen van 100 tot 140°C ter bereiding van monsters voor meten van fysische eigenschappen. De verkregen resultaten zijn getoond in tabel 10.

TABEL 9

		Maleimide copolymeer (gewicht-%)	Polyesterhars (gewicht-%)	Elastomeer (gewicht-%)
30	Voorbeeld	18 A-13 (35)	B-12 (55)	C-4 (10)
		19 A-13 (40)	B-12 (45)	C-4 (15)
		20 A-14 (45)	B-12 (43)	C-5 (12)
		21 A-14 (38)	B-12 (45)	C-5 (17)
	Vergelijkingsvoorbeeld	8 -	B-12 (90)	C-5 (10)

35

TABEL 10

		Monster	Warmte- vervormings- temperatuur (°C)	Buigstijfheid (kg/cm ²)	Buigmodulus (kg/cm ²)	Izod slagsterkte (kg.cm/cm)
40	Voorbeeld	18	138	1220	35.000	24
		19	145	960	34.000	29
		20	150	1020	33.000	20
		21	145	880	30.000	25
45	Vergelijkingsvoorbeeld	8	54	680	20.000	13

Conclusies

1. Warmtebestendige harssamenstelling omvattende:

a. een hars bestaande uit 30 tot 98 mol% component (I)



15 waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II)



25 waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10 tot 5×10^6 heeft en met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep gemodificeerd is, en

b. een polyalkeenhars of een elastomeer;

welke harssamenstelling een gewichtsverhouding (a) tot (b) van 5:95 tot 99:1 heeft, met het kenmerk dat bestanddeel (b) ook met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de polyalkeenhars polyetheen of polypropeen is.

2. Warmtebestendige harssamenstelling omvattende:

30 a. 1 tot 99 gew.% van een al of niet met een zuuranhydride-, epoxy-, amino-, of hydroxylgroep gemodificeerde hars bestaande uit 30 tot 98 mol% van de component (I)



45 waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II)



50 waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10^3 tot 5×10^6 heeft, en

55 b. tot 40 gew.% van een elastomeer, met het kenmerk, dat bestanddeel (b) met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de harssamenstelling tevens,

c. 1 tot 99 gew.% van een polyamidehars bevat, waarbij de som van de percentages van (a), (b) en (c) gelijk aan 100 is.

3. Warmtebestendige harssamenstelling omvattende:

1 tot 99 gew.% van een hars bestaande uit 30 tot 98 mol% van de component (I)



waarin R_1 een alkylgroep met 1 tot 18 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 3 tot 12 koolstofatomen voorstelt en 70 tot 2 mol% component (II)



- 20 waarin R_2 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstelt en R_3 en R_4 elk een alkylgroep met 1 tot 8 koolstofatomen voorstellen, welke percentages op de totale hars (a) betrokken zijn, welke hars een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, omgezet in dat van polystyreen, van 1×10^3 tot 5×10^6 heeft en met een zuuranhydride-, epoxy-, amino- of hydroxylgroep gemodificeerd is, en
- 25 b. tot 40 gew.% van een elastomeer, met het kenmerk, dat bestanddeel (b) met een zuuranhydride-, epoxy-, of hydroxylgroep gemodificeerd is en dat de harssamenstelling tevens
- c. 1 tot 99 gew.% van een polyesterhars omvat, waarbij de som van de percentages van (a), (b) en (c) gelijk aan 100 is.
4. Warmtebestendige harssamenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de polyamidehars nylon 6 of nylon 66 is.
- 30 5. Warmtebestendige harssamenstelling volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de polyesterhars polybutyleentereftalaat is.
6. Warmtebestendige harssamenstelling volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat R_1 een methyl- of cyclohexylgroep, R_2 een waterstofatoom, en R_3 en R_4 elk een methylgroep voorstellen.

Hierbij 1 blad tekening

Voorbeeld 9

Vergelijkingsvoorbeeld 5

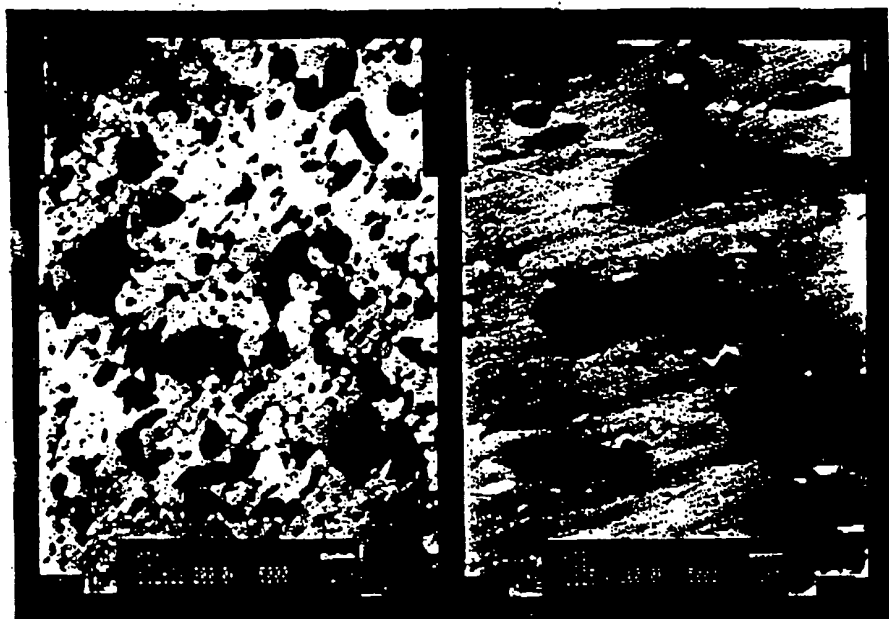


Fig. 1

Fig. 2