

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1004371

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1004371

51 Int.Cl.⁶
C08L77/06, C08L77/10

22 Ingediend: 28.10.96

41 Ingeschreven:
29.04.98 I.E. 98/07

47 Dagtekening:
23.03.99

45 Uitgegeven:
01.06.99 I.E. 99/06

73 Octrooihouder(s):
E.I. du Pont de Nemours and Company te
Wilmington, Delaware, Verenigde Staten van
Amerika (US).

72 Uitvinder(s):
Ryuichi Hayashi te Tokio (JP)
Reiko Koshida te Parkersburg, West Virginia
(US)

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars.

57 De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars die uit twee typen aromatische polyamiden (A) en (B) samengesteld is, waarbij (A) een aromatisch polyamide is waarbij de molaire verhouding van aromatisch polyamide, betrokken op de monomeerbestanddelen waaruit het polyamide gevormd is, 0,4 of groter is, en (B) een aromatisch polyamide is dat een aromatisch monomeer bevat als het monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A) is, alsmede op een voortbrengsel, geheel of ten dele vervaardigd uit een dergelijke samenstelling.

NL C 1004371

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars en in het bijzonder op een
5 samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars met verbeterde vormingseigenschappen en een hoge kristalliniteit die verkregen wordt door het verlagen van de herkristallisatietemperatuur van een aromatisch polyamide met een hoge herkristallisatietemperatuur.

Bekend is dat aromatische polyamiden een zeer goede hittebestendigheid en mechanische eigenschappen bezitten in vergelijking met
10 alifatische polyamiden. De hoge glasovergangstemperatuur van aromatische polyamiden is belangrijk omdat deze starheid bij hoge temperatuur verschaft, maar de kristallisatiesnelheid is door deze hoge glasovergangstemperatuur laag. Er zijn derhalve gevallen waarbij de kristallisatie van het gevormde voortbrengsel onder de heersende vormingsomstandigheden onvolledig is. Wanneer koeling plaatsvindt samen met onvolledige kristallisatie kan scheluwtrekking in de gevormde voortbrengsels optreden en zijn er tevens problemen met de broosheid. Wanneer een aromatisch polyamide dat is samengesteld uit hexamethyleendiamine als het diaminebestanddeel en een 7:3-mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur als het carbonzuurbestanddeel bijvoorbeeld aan
15 spuitgieten bij een lage temperatuur van ongeveer 100°C wordt blootgesteld, wordt een amorfe laag op het oppervlak van het gevormde voortbrengsel gevormd en treden spanningsscheuren in het gevormde voortbrengsel op wanneer deze in contact komt met oplosmiddelen. Voor het verkrijgen van gevormde voortbrengsels die dit probleem niet vertonen is het noodzakelijk het spuitgieten bij een hoge temperatuur vóór het verouderen uit te voeren, hoewel dit de spuitgietyclus verlengt en de productiviteit verlaagt.

30 Voor het oplossen van deze problemen hebben de uitvinders een samenstelling omvattende een polyamidehars ontwikkeld waarbij een alifatisch polyamide in een aromatisch polyamide aanwezig is (Japanse octrooiaanvraag nr. Hei 6[1994]-6937). Deze samenstelling omvattende een aromatische polyamide bezat een verbeterde kristallisatiesnelheid en verbeterde vloeieigenschappen door de aanwezigheid van het alifatische polyamide en het materiaal was geschikt voor toepassing in elektrische en elektronische onderdelen en auto-onderdelen.
35

Door de aanwezigheid van het alifatische polyamide traden echter

1004371

problemen met betrekking tot het verlies aan eigenschappen van aromatische polyamiden op zoals verlies van de zeer goede dimensionale stabiliteit ten opzichte van waterabsorptie, zeer goede stabiliteit met betrekking tot mechanische eigenschappen en een buitengewone chemische bestendigheid. Het gevolg was dat de toepassingen van de hars-
5 samenstelling beperkt waren.

Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een samenstelling omvattende een aromatisch polyamide die de hoge hittebestendigheid van aromatische polyamiden bezit en een zeer goede dimensionale stabiliteit ten opzichte van waterabsorptie terwijl de fysische stabiliteit en chemische bestendigheid behouden wordt en verbeterde spuitgieteigenschappen verschaft worden.
10

Als resultaat van nauwgezette onderzoeken voor het bereiken van de boven beschreven doelen kwamen de uitvinders uit op de onderhavige
15 uitvinding en ontdekten een samenstelling omvattende een kristallijne aromatische polyamidehars, die de hoge hittebestendigheid, de dimensionale stabiliteit ten opzichte van waterabsorptie en de buitengewone fysische stabiliteit en chemische bestendigheid van aromatische polyamiden en verbeterde spuitgieteigenschappen bezit, verkregen kon worden door een aromatisch polyamide (A), dat uit een bepaalde molaire
20 verhouding bestaat van een aromatisch monomeer in het monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is, en een aromatisch polyamide (B), dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), in specifieke verhoudingen te mengen.
25

De onderhavige uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars die uit twee typen aromatische polyamiden (A) en (B) samengesteld is, waarbij (A) een aromatisch polyamide is waarbij de molaire verhouding van aromatisch polyamide, betrokken op de monomeerbestanddelen waaruit het
30 polyamide gevormd is, 0,4 of groter is, en (B) een aromatisch polyamide is dat een aromatisch monomeer bevat als het monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A),
35 waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A) is.

Daarbij heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een samen-

↑ 0043711

stelling omfattende een aromatisch polyamidehars die uit twee typen aromatische polyamiden (A) en (B) samengesteld is, waarbij (A) een aromatisch polyamide is dat, betrokken op de monomeerbestanddelen waaruit het polyamide gevormd is, 0,4-0,5 mol% van een aromatisch carbonzuur bevat dat uit tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur bestaat, en waarbij (B) een aromatisch polyamide is dat als een monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is een aromatisch carbonzuur bevat dat uit tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur bestaat en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A) is.

Daarbij heeft de onderhavige uitvinding tevens betrekking op een samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars die uit twee typen aromatische polyamiden (A) en (B) samengesteld is, waarbij (A) een aromatisch polyamide is dat gevormd is uit monomeerbestanddelen omfattende een carbonzuurcomponent en een diaminecomponent, waarbij het carbonzuurbestanddeel tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur is en het diaminebestanddeel hexamethyleendiamine of een mengsel van hexamethyleendiamine en 2-methylpentamethyleendiamine is, en (B) een aromatisch polyamide is dat gevormd is uit monomeerbestanddelen omfattende een carbonzuurcomponent en een diaminecomponent, waarbij het carbonzuurbestanddeel een mengsel van tereftaalzuur en adipinezuur of een mengsel van tereftaalzuur, isoftaalzuur en adipinezuur is en het diaminebestanddeel hexamethyleendiamine is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan die van het aromatische polyamide (A) is.

Bovendien kunnen anorganische vulmiddelen worden toegevoegd en met de boven beschreven samenstellingen omfattende een aromatische polyamidehars worden gemengd en derhalve heeft de onderhavige uitvinding tevens betrekking op een samenstelling omfattende een kristallijne aromatische polyamidehars, waarbij 10-240 gewichtsdelen van een anorganisch vulmiddel in 100 gewichtsdelen van de samenstelling aanwezig zijn.

Bovendien kunnen halogeen bevattende vuurvaste middelen tevens

1004371

worden toegevoegd en met elk van de bovengenoemde samenstellingen
omvattende een aromatische polyamidehars worden gemengd. De onderhavi-
ge uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een samenstelling om-
vattende een kristallijne aromatische polyamidehars, waarbij 10-100
5 gewichtsdelen van een halogeen bevattend vuurvast middel in 100 ge-
gewichtsdelen van de samenstelling aanwezig zijn.

Bovendien kunnen slagvaste middelen tevens worden toegevoegd en
met elk van de bovengenoemde samenstellingen omvattende een aromati-
sche polyamidehars worden gemengd en derhalve heeft de onderhavige
10 uitvinding tevens betrekking op een samenstelling omvattende een kris-
tallijne aromatische polyamidehars, waarbij 1-70 gewichtsdelen van een
slagvast middel in 100 gewichtsdelen van een samenstelling aanwezig
zijn.

Het aromatisch polyamide (A) dat één van de bestanddelen is waar-
15 uit de samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens
de onderhavige uitvinding gevormd is, is een polyamide dat is samenge-
steld uit monomeren waarin een aromatische verbinding in één of meer
van de monomeerbestanddelen zoals diamine, dicarbonzuur en/of amino-
carbonzuur aanwezig is, waarbij het aromatische monomeer in een molai-
20 re verhouding van 0,4 of hoger, betrokken op de totale hoeveelheid
monomeren, aanwezig is.

Het aromatische polyamide (B) dat het andere bestanddeel is waar-
uit de samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens
de onderhavige uitvinding gevormd is, is een aromatisch polyamide,
25 waarbij een aromatische verbinding in één of meer van de monomeerver-
bindingen zoals diamine, dicarbonzuur en/of aminocarbonzuur aanwezig
is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan de
herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A).

Voorbeelden van het aromatische monomeer waaruit het aromatische
30 polyamide (A) en het aromatische polyamide (B) gevormd zijn omvatten
aromatische diaminen, bijvoorbeeld p-fenyleendiamine, o-fenyleendiami-
ne, m-fenyleendiamine, p-xylyleendiamine [sic] en m-xylyleendiamine,
aromatische dicarbonzuren, bijvoorbeeld tereftaalzuur, isoftaalzuur,
ftaalzuur, 2-methyltereftaalzuur en naftaleendicarbonzuur, of aromati-
35 sche aminocarbonzuren, bijvoorbeeld p-aminobenzoëzuur. Deze aromati-
sche monomeren kunnen afzonderlijk of in combinaties van twee of meer
typen worden toegepast. Derhalve is tereftaalzuur of een mengsel van
tereftaalzuur en isoftaalzuur geschikt om te worden toegepast.

1004371

Noodzakelijk is dat het aromatische polyamide (A) een aromatisch monomeer bevat met een molaire verhouding van 0,4 of hoger, betrokken op de monomeerbestanddelen die het polyamide vormen. Wanneer deze molaire verhouding lager is dan 0,4 kan de hoge hittebestendigheid, de
5 zeer goede dimensionale stabiliteit en chemische bestendigheid van het aromatische polyamide niet worden verkregen.

Voorbeelden van monomeren anders dan de aromatische monomeren die hierboven genoemd zijn en die aanwezig kunnen zijn in het aromatische polyamide (A) en (B) die in de onderhavige uitvinding worden toegepast
10 omvatten alifatische dicarbonsuren, alifatische alkyleendiaminen, alicyclische alkyleendiaminen en alifatische aminocarbonsuren.

Voorbeelden van de hierboven genoemde alifatische dicarbonsuren omvatten adipinezuur, sebacinezuur, azelaïnezuur en decaandicarbonsuur en deze stoffen kunnen afzonderlijk of in combinaties van twee of meer
15 typen worden toegepast. Een geschikte stof is derhalve adipinezuur.

Het alifatische alkyleendiaminebestanddeel waar hierboven naar verwezen werd kan lineair of vertakt zijn en deze stoffen kunnen afzonderlijk of in mengsels van twee of meer typen worden toegepast. Specifieke voorbeelden van deze alifatische alkyleendiaminen omvatten
20 ethyleendiamine, trimethyleendiamine, tetramethyleendiamine, pentamethyleendiamine, hexamethyleendiamine, 1,7-diaminoheptaan, 1,8-diamino-octaan, 1,9-diaminonaan, 1,10-diaminodecaan, 2-methylpentamethyleendiamine en 2-ethyltetramethyleendiamine.

Specifieke voorbeelden van de alicyclische alkyleendiaminebestand-
25 delen waar hierboven naar verwezen werd omvatten 1,3-diaminocyclohexaan, 1,4-diaminocyclohexaan, 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexaan, bis(aminomethyl)cyclohexaan, bis(4-aminocyclohexyl)methaan, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethaan, isoforondiamine en piperazine. Deze stoffen kunnen afzonderlijk of in combinaties van twee of meer
30 typen worden toegepast.

Specifieke voorbeelden van het hiervoor genoemde aminocarbonsuurbestanddeel omvatten ϵ -aminocapronzuur en ω -amino-undecaanzuur.

De samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding is een samenstelling omvattende een kristal-
35 lijne aromatische polyamidehars die het hiervoor genoemde aromatische polyamide (A) en een aromatisch polyamide (B) bevat die een lagere herkristallisatietemperatuur bezit en die andere polyamiden naast de aromatische polyamiden (A) en (B) kan bevatten.

10043711

De herkristallisatietemperatuur van de samenstelling omvattende een kristallijne aromatisch polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding dient 10°C of nog lager te zijn dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A). Wanneer de temperatuur minder dan 10°C lager is, zullen weliswaar betere spuitgieteigenschappen worden verkregen maar zal het effect niet zeer groot zijn.

De herkristallisatietemperatuur waarin hier naar verwezen wordt verwijst naar de piektemperatuur die verkregen wordt bij het verhitten van het polymeer tot boven het smeltpunt en vervolgens het plotseling afkoelen van het gesmolten polymeer in vloeibare stikstof en het meten van de herkristallisatietemperatuur met behulp van een differential scanning calorimeter.

De onderhavige uitvinding verschaft een samenstelling omvattende een kristallijne aromatische polyamidehars die verbeterde spuitgieteigenschappen bezit naast een herkristallisatietemperatuur die 10°C of nog lager is dan die van het aromatische polyamide (A). Deze samenstelling wordt bereid door een aromatisch polyamide (A) met een relatief hoge herkristallisatietemperatuur in vergelijking met aromatische polyamiden toe te passen en op basis van het type aromatisch polyamide (A) een aromatisch polyamide (B) te kiezen met een overeenkomstig lage herkristallisatietemperatuur.

Spanningsgeuren als gevolg van oplosmiddelen treden op door de vorming van een amorfe laag in het spuitgietoppervlak wanneer spuitgieten bij een spuitgiettemperatuur van ongeveer 100°C wordt uitgevoerd met aromatische polyamiden die samengesteld zijn uit hexamethyleendiamine als het diaminebestanddeel en een 7:3-mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur als het carbonzuurbestanddeel. Maar wanneer een aromatisch polyamide die samengesteld is uit hexamethyleendiamine als het diaminebestanddeel en tereftaalzuur en adipinezuur als het carbonzuurbestanddeel aan dit polyamide wordt toegevoegd, wordt de herkristallisatietemperatuur verlaagd en wordt geen amorfe laag in het oppervlak onder dezelfde spuitgietomstandigheden gevormd. Als een gevolg daarvan treden spanningsgeuren als gevolg van oplosmiddelen niet op. Bovendien kan een gevormd voortbrengsel worden verkregen dat geen nakrimp vertoont als gevolg van hitte dat aanwezig is na het spuitgieten. De onderhavige uitvinding beoogt de verhouding van het aromatische monomeer in de samenstelling op een hoog gehalte te handhaven, waardoor een hoge hittebestendigheid die kenmerkend is voor

1004371

aromatische polyamiden, een zeer goede dimensionale stabiliteit ten opzichte van waterabsorptie en handhaving van de fysische stabiliteit en chemische bestendigheid verkregen kunnen worden terwijl verbeterde spuitgieteigenschappen verschaft worden.

5 De volgende afkortingen worden in de toelichting van de uitvinding gebruikt.

	AFKORTING	BETEKENIS
10	TA	Tereftaalzuur
	IA	Isoftaalzuur
	NA	2,6-Naftaleendicarbonzuur
	MPMD	2-Methylpentamethyleendiamine
	ETMD	2-Ethyltetramethyleendiamine
15	pDA	p-Fenyleendiamine
	mXD	m-Xylyleendiamine
	pXD	p-Xylyleendiamine
	6TA	Hexamethyleentereftaalamide
	6IA	Hexamethyleenisoftaalamide

20

De getallen geven het aantal koolstofatomen aan dat aanwezig is in het alifatische diaminemonomeer of in het alifatische dicarbonzuurmonomeer, zodat 6 hexamethyleendiamine of adipinezuur aangeeft.

25 Zoals in de tabel van hierboven aangegeven is zijn de aromatische monomeren bovendien in termen van hun alfabetische betekenissen uitgedrukt.

30 De polyamiden zijn aangegeven door twee nummers of alfabetische betekenissen en 66 geeft derhalve polyhexamethyleenadipamide aan, 612 geeft het polyamide van hexamethyleendiamine en decaandicarbonzuur aan, 6TA geeft hexamethyleentereftaalamide aan, 6IA geeft hexamethyleenisoftaalamide aan, ETMD.TA geeft het polyamide van 2-ethyltetramethyleendiamine en tereftaalzuur aan.

35 Het symbool/geeft een copolymeer aan en derhalve geeft 6TA/6IA een copolymeer aan van hexamethyleentereftaalamide en hexamethyleenisoftaalamide. Wanneer de noemer van het "/"-symbool of het molecuulgetal singulier is, is het alifatische aminocarbonzuur uitgedrukt als het aantal koolstofatomen dat daarin aanwezig is. Zo geeft 6 ϵ -aminocapronzuur aan.

10043711

Ofschoon geen bijzondere beperkingen voor de omstandigheden gelden die betrekking hebben op de combinatie van (A) en (B) in de samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding, is het noodzakelijk dat (A) en (B) in zekere mate verenigbaar zijn zodat bij het kneden van (A) met (B) de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding een herkristallisatietemperatuur zal bezitten die 10°C of nog lager is dan die van (A).

Wanneer bijvoorbeeld 6TA/6IA, 6TA/6IA/66, 6TA/MPMD.TA, 6TA/MPMP.TA/6IA, 4TA/ETMD.TA of 4TA/DTA als (A) wordt toegepast wordt een samenstelling verkregen die een lagere herkristallisatietemperatuur bezit dan (A) wanneer (B) 6TA/66, 6TA/610, 6TA/612/, 6TA/6, 4TA/46 of 12TA/12.6 is. De chemische bestendigheid en de fysische hoge-temperatuureigenschappen van (A) gaan bijvoorbeeld niet verloren en de herkristallisatietemperatuur kan met 10°C of meer worden verlaagd vanwege het aromatische monomeerbestanddeel wanneer een polymeer, waarbij het TA-bestanddeel aanwezig is in een hoeveelheid van 30-60 mol%, betrokken op de dicarbonzuurbestanddelen, samen met 6TA/66 wordt toegepast.

Wanneer 6NA/6, 6NA/6IA of 6NA/MPMD.NA als (A) wordt toegepast kan 6TA/6, 6TA/66, 6TA/68 of 6TA/610 als (B) worden toegepast.

Bovendien kan nTA, nTA/nIA (waarbij n een geheel getal aangeeft zodat $6 < n < 13$) of PDAm (waarin m een geheel getal aangeeft zodat $5 < m < 13$) als (A) worden toegepast. Anderzijds kan mXD.6, mXD.8, mXD.10, pXD.8, pXD.10 of pXD.12 tevens doelmatig als (B) worden toegepast.

Verschillende spuitgietmaterialen die in gevormde voorwerpen worden toegepast zijn geschikt om als de samenstelling omvattende een kristallijne aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding te worden toegepast. Een voorbeeld van de samenstelling omvattende een kristallijne aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding omvat het toepassen van een aromatisch polyamide (A), waarin het carbonzuurbestanddeel tereftaalzuur is of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur en het diaminebestanddeel een mengsel is van hexamethyleendiamine en 2-methylpentamethyleendiamine, en een aromatisch polyamide (B), waarin het carbonzuurbestanddeel een mengsel is van tereftaalzuur en adipinezuur, het diaminebestanddeel hexamethyleendiamine is en waarvan de herkristallisatietemperatuur lager is dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide, waarbij

1 004371

de herkristallisatietemperatuur van de samenstelling 10°C of nog lager is dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A). Een dergelijke samenstelling is gewenst voor toepassing als een bestanddeel voor auto-onderdelen. Een samenstelling die bereid wordt door het toevoegen van een halogeen bevattend vuurvast middel is geschikt voor toepassing als een spuitgietmateriaal voor elektrische en elektronische onderdelen. Een materiaal dat bereid wordt door het toevoegen van een slagvast middel is geschikt voor de toepassing in auto- en sporttoepassingen.

De werkwijze voor het vervaardigen van de samenstelling omvattende een kristallijne aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding kan op elke gebruikelijke bekende wijze worden uitgevoerd. Twee typen aromatische polyamiden kunnen bijvoorbeeld worden gemengd, gekneet en geëxtrudeerd met toepassing van een dubbelschroefsextruderinrichting of een andere smeltkneedinrichting onder vorming van pellets of een werkwijze kan worden toegepast waarin twee typen van een laag moleculair aromatisch polyamide worden gemengd en gepolymeriseerd of een werkwijze kan worden toegepast waarbij mengen en extrusie en polymerisatie tegelijkertijd worden uitgevoerd. Het smelten en kneden en het spuitgieten kunnen bovendien met de spuitgietmachine worden uitgevoerd.

De kristallijne samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens de onderhavige uitvinding dient 10-240 gewichtsdelen van een anorganisch vulmiddel ten opzichte van 100 gewichtsdelen van de samenstelling te bevatten. Voorbeelden van anorganische vulmiddelen omvatten glasvezels, koolstofvezels, kaliumtitanaat, naaldkristallen, talk en mica maar glasvezels hebben de voorkeur. Wanneer het vulmiddelgehalte minder is dan 10 gewichtsdelen wordt een verbetering van de mechanische sterkte niet waargenomen, terwijl wanneer het gehalte groter is dan 240 gewichtsdelen de rekbaarheid verloren gaat. Een geschikt gehalte is derhalve 10-65 gew.%.

Bovendien kunnen 10-100 gewichtsdelen van een halogeen bevattend vuurvast middel aan 100 gewichtsdelen van het aromatische polyamide worden toegevoegd. Voorbeelden van halogeen bevattende vuurvaste middelen omvatten polydibroomstyreen, polytribroomstyreen, polypenta-broomstyreen, gebromeerd polystyreen, gebromeerde epoxyverbindingen, octabroomdifenylether, decabroomdifenylether, gebromeerde polyfenyleenether, polydichloorstyreen, polytrichloorstyreen en perchloor-

1 004371

cyclopentadecaan. Polystyreensystemen die bromide bevatten hebben de voorkeur als vuurvaste middelen. Wanneer het gehalte minder is dan 10 gewichtsdelen komen vuurvaste eigenschappen niet tot uiting en wanneer het gehalte groter is dan 100 gewichtsdelen treden nadelige effecten op met betrekking tot mechanische eigenschappen. Wanneer een vuurvast middel wordt toegepast kan een goede vuurvastheid worden verkregen met toepassing van vuurvaste hulpstof zoals een antimoonverbinding of een metaalhydroxide.

1-70 gewichtsdelen van een slagvast middel kunnen aan 100 gewichtsdelen van een samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars worden toegevoegd. In het algemeen worden elastomeren als het slagvaste middel toegepast waarvan voorbeelden elastomeren omvatten die samengesteld zijn uit etheen- α -alkenen, elastomeren die samengesteld zijn uit etheen-propeen-dieën, elastomeren die zijn samengesteld uit door enten gemodificeerde etheen-propeen-diënen, elastomeren die zijn samengesteld uit ethenisch onverzadigde carbonzuren of onverzadigde esters die ten minste reactieve, door enten modificeerbare onverzadigde monomeren bezitten en elastomeren die samengesteld zijn uit door enten modificeerbare ethenisch onverzadigde carbonzuren of onverzadigde esters. Elastomeren die samengesteld zijn uit in hoofdzaak etheen-propeen-diënen die gemodificeerd zijn met een carbonzuur of een carbonzuuranhydride of elastomeren die in hoofdzaak zijn samengesteld uit etheen-acrylaat-methacrylaat-onverzadigd epoxide worden bij voorkeur toegepast. Voorbeelden van elastomeren die in hoofdzaak zijn samengesteld uit etheen-propeen-diënen die gemodificeerd zijn met een carbonzuur of een carbonzuuranhydride omvatten etheen-propeen-1,4-hexadieen-g-maleïnezuuranhydride, mengsels van etheen-propeen-1,4-hexadieen en etheen-maleïnezuuranhydride, mengsels van etheen-propeen-1,4-hexadieen en etheen-propeen-1,4-hexadieen-g-maleïnezuuranhydride, etheen-propeen-1,4-hexadieen-norbornadieen-g-maleïnefumaarzuuranhydride, etheen-1,4-hexadieen-norbornadieen-g-maleïnezuuranhydridemono-ethylester, etheen-propeen-1,4-hexadieen-norbornadieen-g-fumaarzuur, mengsels van etheen-propeen-1,4-hexadieen en etheen-maleïnezuuranhydridemono-ethylester, mengsels van etheen-propeen-1,4-hexadieen en etheen-monobutylmaleaat en mengsels van etheen-propeen-1,4-hexadieen en etheen-maleïnezuuranhydride. Voorbeelden van elastomeren die in hoofdzaak zijn samengesteld uit etheen-acrylaat-methacrylaat-onverzadigd epoxide omvatten etheen-methylacry-

1004371

laat-glycidylmethacrylaat, etheen-butylacrylaat-glycidylmethacrylaat en etheen-methylmethacrylaat-glycidylacrylaat.

Polyetheen, polypropeen en andere polyalkenen en copolymeren en polyalkeenionomeren daarvan zijn bovendien geschikt voor toepassing
5 als een slagvast middel. Polyalkeenionomeren die de voorkeur hebben zijn samengesteld uit etheen-eenheden, α,β -ethenisch onverzadigde carbonzuurderivaateenheden en estereenheden en het is in het bijzonder
10 onverzadigde carbonzuren met 3-8 koolstofatomen, monocarbonzuren die carbonzuurgroepen bezitten die geïoniseerd zijn door neutralisatie met [sic] een metaalion, of carbonzuren die estergroepen bezitten en carbonzuurgroepen die geïoniseerd zijn door neutralisatie met een metaalion. Daarbij kunnen stoffen, waarbij de estereenheden eenheden met
15 4-22 koolstofatomen zijn van esters van acrylzuur of methacrylzuur, worden toegepast. Een type of een mengsel van twee of meer typen van de hierboven genoemde slagvaste middelen kunnen worden toegepast en het gehalte daarvan is bij voorkeur 1-70 gewichtsdelen en in het bijzonder 5-35 gewichtsdelen. Wanneer dit gehalte minder is dan 1 gewichtsdeel wordt de verbetering van de slagvastheid niet waargenomen
20 en wanneer het gehalte meer is dan 70 gewichtsdelen gaan de eigenschappen van het aromatische polyamide verloren.

Toevoegsels zoals thermische stabilisatiemiddelen, weekmakende middelen, antioxidanten, kiemvormende middelen, kleurstoffen, pigmenten en losmakende middelen kunnen met de aromatische polyamidesamenstelling volgens de onderhavige uitvinding worden gemengd, met dien verstande, dat de eigenschappen niet verloren gaan.

Voorbeelden

30 De onderhavige uitvinding wordt toegelicht aan de hand van voorbeelden.

Polymeren die door DuPont worden vervaardigd werden toegepast als de aromatische polyamiden zoals weergegeven is in tabel A.

Tabel A

	Dicarbonzuur	Diamine
5	Polymeer A	TA 100 HMD 50 MPMD 50
	Polymeer B	TA 100 HMD 55 MPMD 45
	Polymeer C	TA 95 IA 5 HMD 50 MPMD 50
10	Polymeer D	TA 55 AA 45 HMD 100
	Polymeer E	TA 40 AA 60 HMD 100
15	Polymeer F	TA 33 AA 67 HMD 100

TA: Tereftaalzuur

AA: Adipinezuur

MPMD: 2-Methylpentamethyleendiamine

20 IA: Isoftaalzuur

HMD: Hexamethyleendiamine

De aromatische polyamiden die zijn weergegeven in tabel B werden gesmolten en gekneet met behulp van een dubbelschroefsextrudeerinrich-
 25 ting (TEM 35, vervaardigd door Toshiba). Na het inbrengen van het gesmolten polymeer in vloeibare stikstof en snelle afkoeling werd het materiaal verhit boven de glasovergangstemperatuur daarvan en werd de temperatuur waarbij het polymeer herkristalliseerde gemeten met behulp
 van een differential scanning calorimeter. De herkristallisatietempe-
 30 ratuur (T_{cc}) was de exotherme piektemperatuur die gevonden werd bij een temperatuurverhoging van $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ΔT_{cc} is uitgedrukt als het verschil tussen de T_{cc} van het aromatische polyamide (A) en de T_{cc} van de harssamenstelling die in de voorbeelden of vergelijkende voorbeel-
 den weergegeven is. ΔH_m is het endotherme piekoppervlak bij een tempe-
 35 ratuurverhoging van $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. PA 66 in de tabel verwijst naar nylon 66 dat vervaardigd wordt door DuPont.

1004371

Tabel B

		Aromatisch polyamide					
5	Samen- stelling	(A)	(B)	(A)/(B)	Tcc(°C)	ΔTcc(°C)	ΔHm(J/g)
	1	A	D	80/20	153	17	40
	2	A	D	50/50	138	32	37
	3	A	D	25/75	121	49	34
	4	A	E	50/50	98	72	27
10	5	A	F	67/33	146	26	40
	6	B	F	67/33	142	25	43
	7	C	D	50/50	142	34	35
	8	A		100/0	170	-	40
	9	A	D	90/10	163	7	38
15	10	B		100/0	167	-	46
	11	C		100/0	176	-	28
	12		D	0/100	100	-	42
	13	A	PA66	67/33	128	42	16
	14	A	PA66	60/40	120	50	17
20	15	A	PA66	50/50	108	62	19

Voorbeelden I-III, vergelijkende voorbeelden I en II

Aromatische polyamiden die zijn weergegeven in tabel C werden gesmolten en gemengd met glasvezels met een diameter van 10 μm als een vulmiddel met behulp van een dubbelschroefsextrudeerinrichting (TEM 25 35, vervaardigd door Toshiba). Na koelen met water werd het materiaal gepelleteerd. De resulterende pellets werden toegepast voor het vormen van teststrips van 13 mm x 130 mm x 2 mm bij een vormingstemperatuur van 100°C. De gevormde teststrips liet men gedurende 3 uur bij 180°C 30 staan en de dimensionale deformatie werd gemeten. De resultaten zijn weergegeven in tabel C.

1004371

Tabel C

Aromatisch polyamide					
	(A)	(B)	A/B	Glasvezel (%)	Dimensionale deformatie door hittebehandeling (%) 180°C, 3 uur
Voorbeeld I	A	D	50/50	35	0,40
Voorbeeld II	A	F	67/33	35	0,39
Voorbeeld III	B	F	67/33	35	0,37
Vergelijkend voorbeeld I	A		100/0	35	0,59
Vergelijkend voorbeeld II	B		100/0	35	0,44

1004371

Duidelijk was dat dimensionale deformatie door de hittebehandeling verbeterde door het verlagen van de herkristallisatietemperatuur door twee typen aromatisch polyamide toe te passen.

5 Voorbeelden IV en V, vergelijkende voorbeelden III-V

De aromatische polyamiden die zijn weergegeven in tabel D werden gesmolten en gekneet met glasvezels met een diameter van 10 μm als vulmiddel bij toepassing van een dubbelschroefsextrudeerinrichting (TEM 35, vervaardigd door Toshiba). Na koelen werd het materiaal gepelle-
10 teerd. De resulterende pellets werden toegepast voor het vormen van teststrips van 75 mm x 125 mm x 3,2 mm bij een vormingstemperatuur van 120°C. Nadat men de gevormde teststrips gedurende 24 uur bij 160°C had laten staan werd de dimensionale stabiliteit en het uiterlijk onder-
15 zocht. Daarbij werd de treksterktemodulus onder volledig droge omstan- digheden en bij 100% relatieve vochtigheid gemeten. De retentieverhou- ding werd gebruikt als een maat van het behoud van de starheid. De anti-vloeiingseigenschappen ("long-life current") van de teststrips werd tevens gemeten. De teststrips werden in het bijzonder gedurende
20 500 uur in een oplossing van 50% ethyleenglycol bij 130°C ondergedom- peld en nadat men de strips bij kamertemperatuur had laten staan werd de treksterkte gemeten volgens ASTM D638. De resultaten zijn weergege- ven in tabel D.

1 004371

Tabel D

Aromatisch polyamide									
	(A)	(B)	A/B	Glasvezel (%)	Dimensionale deformatie door hittebehandeling (%)	Verandering van de glans	Behoud van starheid (%)	Anti-vloeiing (kgf/cm ²)	
Voorbeeld IV	A	D	80/20	35	0,11	Enigszins lager Geen	84	1430	
Voorbeeld V	A	D	50/50	35	0,09	verandering Aanzienlijk	77	1110	
Vergelijkend voorbeeld III	A		100/0	35	0,35	lager Geen	93	1630	
Vergelijkend voorbeeld IV		D	0/100	35	0,04	verandering Geen	53	420	
Vergelijkend voorbeeld V	A	PA66	50/50	35	0,06	verandering	44	630	

1004371

Duidelijk was dat door vergelijking van de toepassingsvoorbeelden met vergelijkend voorbeeld III dat het uiterlijk van de gevormde voortbrengsels zeer goed was. Ofschoon de dimensionale deformatie door de hittebehandeling in vergelijkend voorbeeld V was verbeterd door het
5 verlagen van de herkristallisatietemperatuur bij toepassing van een aromatisch polyamide samen met een alifatisch polyamide verminderde het behoud van de starheid en werden de anti-vloeijingseigenschappen slechter.

10 Voorbeeld VI en vergelijkende voorbeelden VI-VIII

De aromatische polyamiden die weergegeven zijn in tabel E werden gesmolten en gekneed met glasvezels met een diameter van 10 μm als een vulmiddel en gebromeerd polystyreen als een vuurvast middel bij toepassing van een dubbelschroefsextrudeerinrichting (TEM 35, vervaardigd
15 door Toshiba). Na koelen werd het materiaal gepelleteerd. De resulterende pellets werden toegepast voor het vormen van teststrips van 13 mm x 130 mm x 0,8 mm bij een vormingstemperatuur van 120°C. Nadat men de gevormde teststrips gedurende 2 uur bij 160°C had laten staan werd de dimensionale deformatie bepaald. Daarbij werd de dimensionale
20 deformatie bepaald nadat men de strips gedurende 24 uur bij 50°C in water had laten staan. De resultaten zijn weergegeven in tabel E.

1004371

Tabel E

Aromatisch polyamide							
	(A)	(B)	A/B	Glasvezel (%)	Vuurvast middel (%)	Dimensionale deformatie door hittebehandeling (%)	Dimensionale deformatie door waterabsorptie
Voorbeeld VI	A	D	50/50	30	21	0,29	0,49
Vergelijkend voorbeeld VI	A		100/0	30	21	0,49	0,40
Vergelijkend voorbeeld VII		D	0/100	30	21	0,09	0,70
Vergelijkend voorbeeld VIII	A	PA66	67/33	30	21	0,49	0,39

1 004371

Uit voorbeeld VI en vergelijkende voorbeelden VI en VII is duidelijk dat de harssamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding een verbeterde dimensionale stabiliteit door hittebehandeling bezaten en een verminderde dimensionale deformatie door waterabsorptie vertoonde.

5

Voorbeeld VII en vergelijkende voorbeelden IX-X

De aromatische polyamiden die zijn weergegeven in tabel F werden gesmolten en gekneed met glasvezels met een diameter van 10 μm als een vulmiddel en kaoline met behulp van een dubbelschroefsextrudeerinrichting (TEM 35, vervaardigd door Toshiba). Na koelen werd het materiaal gepelleteerd. De resulterende pellets werden toegepast voor het vormen van teststrips van 13 mm x 130 mm x 4 mm bij een vormingstemperatuur van 150°C. Nadat men de gevormde teststrips gedurende 3 uur bij 180°C had laten staan werd de dimensionale deformatie bepaald. Daarbij werd de deflectietemperatuur onder belasting bepaald volgens ASTM D648 onder een belasting van 18,6 kg/cm². De resultaten zijn weergegeven in tabel F.

10

15

1004371

Tabel F

Aromatisch polyamide		Vulmiddel (%)				Deflectie- temperatuur onder belasting (°C) (18,6 kg/cm ²)
(A)	(B)	A/B	Glas	Kaoline	Dimensionale deformatie door hittebehandeling (%)	
Voorbeeld VII	A	(B)	A/B	Glas	Kaoline	234
Vergelijkend voorbeeld IX	A	D	50/50	10	40	234
Vergelijkend voorbeeld X	A	PA66	100/0	10	40	213
			50/40	10	40	

1 004371

Uit voorbeeld VII en vergelijkend voorbeeld IX is duidelijk dat de dimensionale deformatie door de hittebehandeling verminderd is terwijl een buitengewone deflectietemperatuur onder belasting behouden wordt wanneer de herkristallisatietemperatuur verlaagd wordt door de toepassing van twee typen van een aromatisch polyamide. Daarbij is uit voorbeeld VII en vergelijkend voorbeeld X duidelijk dat, ofschoon de herkristallisatietemperatuur verlaagd is door de toepassing van een aromatisch polyamide samen met een alifatisch polyamide, de deflectietemperatuur onder belasting niet behouden wordt.

10

Voorbeeld VIII en vergelijkende voorbeelden XI-XII

De aromatische polyamiden die zijn weergegeven in tabel G werden gesmolten en gekneed met poly(etheen-co-propeen) (EPR), dat gemodificeerd was met maleïnezuuranhydride, als een slagvast middel met toepassing van een dubbelschroefsextrudeerinrichting (TEM 35, vervaardigd door Toshiba). Na koelen werd het materiaal gepelleteerd. De resulterende pellets werden toegepast voor het vormen van teststrips van 13 mm x 115 mm x 1 mm bij een vormingstemperatuur van 40°C. Nadat men de gevormde teststrips gedurende 2 uur bij 160°C had laten staan werd de dimensionale deformatie bepaald. Daarbij werd de deflectietemperatuur onder belasting bepaald volgens ASTM D648 onder een belasting van 18,6 kg/cm². De resultaten zijn weergegeven in tabel G.

1 00437 0

Tabel G

Aromatisch polyamide						
	(A)	(B)	A/B	Slagvast middel EPR (%)	Dimensionale deformatie door hittebehandeling (%)	Deflectie- temperatuur onder belasting (°C) (18,6 kg/cm ²)
Voorbeeld VIII	A	D	50/50	15	1,0	115
Vergelijkend voorbeeld XI	A		100/0	15	6,1	130
Vergelijkend voorbeeld XII	A	PA66	67/33	15	2,7	106

1004371

De herkristallisatietemperatuur werd lager zelfs wanneer een slag-
vast middel werd toegepast en de deflectietemperatuur onder belasting
was in elk geval laag. Uit voorbeeld VIII en vergelijkend voorbeeld XII
was echter duidelijk dat de toepassing van twee typen van een aroma-
5 tisch polyamide het handhaven van een hoge deflectietemperatuur onder
belasting mogelijk maakte.

1004371

Conclusies

1. Samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars die uit twee typen aromatische polyamiden (A) en (B) samengesteld is, waarbij (A) een aromatisch polyamide is waarbij de molaire verhouding van aromatisch polyamide, betrokken op de monomeerbestanddelen waaruit het polyamide gevormd is, 0,4 of groter is, en (B) een aromatisch polyamide is dat een aromatisch monomeer bevat als het monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A) is.

2. Samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars volgens conclusie 1, waarbij (A) een aromatisch polyamide is dat, betrokken op de monomeerbestanddelen waaruit het polyamide gevormd is, 0,4-0,5 mol% van een aromatisch carbonzuur bevat dat uit tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur bestaat, en waarbij (B) een aromatisch polyamide is dat als een monomeerbestanddeel waaruit het polyamide gevormd is een aromatisch carbonzuur bevat dat uit tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur bestaat en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog lager dan de herkristallisatietemperatuur van het aromatische polyamide (A) is.

3. Samenstelling omfattende een aromatische polyamidehars volgens conclusie 1 of 2, waarbij (A) een aromatisch polyamide is dat gevormd is uit monomeerbestanddelen omfattende een carbonzuurcomponent en een diaminecomponent, waarbij het carbonzuurbestanddeel tereftaalzuur of een mengsel van tereftaalzuur en isoftaalzuur is en het diaminebestanddeel hexamethyleendiamine of een mengsel van hexamethyleendiamine en 2-methylpentamethyleendiamine is, en (B) een aromatisch polyamide is dat gevormd is uit monomeerbestanddelen omfattende een carbonzuurcomponent en een diaminecomponent, waarbij het carbonzuurbestanddeel een mengsel van tereftaalzuur en adipinezuur of een mengsel van tereftaalzuur, isoftaalzuur en adipinezuur is en het diaminebestanddeel hexamethyleendiamine is en dat een herkristallisatietemperatuur bezit die lager is dan die van het aromatische polyamide (A), waarbij de samenstelling een herkristallisatietemperatuur bezit die 10°C of nog

1004371

lager dan die van het aromatische polyamide (A) is.

4. Samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens één der conclusies 1-3, waarbij 10-240 gewichtsdelen van een anorganisch vulmiddel in 100 gewichtsdelen van de samenstelling aanwezig
5 zijn.

5. Samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens één der conclusies 1-4, waarbij 10-100 gewichtsdelen van een halogeen bevattend vuurvast middel in 100 gewichtsdelen van de samenstelling aanwezig zijn.

10 6. Samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens één der conclusies 1-5, waarbij 1-70 gewichtsdelen van een slagvast middel in 100 gewichtsdelen van de samenstelling aanwezig zijn.

7. Samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens één der conclusies 1-6, waarbij de samenstelling één of meer kristal-
15 lijne aromatische polyamideharsen bevat.

8. Voortbrengsel geheel of ten delen vervaardigd uit een samenstelling omvattende een aromatische polyamidehars volgens één der conclusies 1-7.

1004371



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134063
NL 1004371

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
A	EP 0 728 812 A (BASF AG) 28 Augustus 1996 ---		C08L77/10
A	EP 0 550 308 A (ATOCHEM ELF SA) 7 Juli 1993 ---		C08L77/00 C08L77/06
A	US 5 071 924 A (KOCH ECKHARD M ET AL) 10 December 1991 ---		
A	EP 0 400 428 A (BASF AG) 5 December 1990 -----		
			Onderzochte gebieden van de techniek
			C08L
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 22 December 1998	Vooronderzoeker (EOB) Leroy, A
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

1

EOB FORM 02 83 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134063
NL 1004371

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

22-12-1998

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0728812 A	28-08-1996	DE 19504058 A	14-08-1996
EP 0550308 A	07-07-1993	FR 2685703 A	02-07-1993
		AT 167506 T	15-07-1998
		AU 653878 B	13-10-1994
		AU 3047692 A	08-07-1993
		CA 2086501 A	01-07-1993
		CN 1092087 A,B	14-09-1994
		DE 69225946 D	23-07-1998
		ES 2119804 T	16-10-1998
		FI 925935 A	01-07-1993
		JP 5311067 A	22-11-1993
		KR 9614564 B	16-10-1996
		NO 180342 B	23-12-1996
		US 5416172 A	16-05-1995
US 5071924 A	10-12-1991	DE 3823803 A	18-01-1990
		EP 0355315 A	28-02-1990
		JP 2067362 A	07-03-1990
EP 0400428 A	05-12-1990	DE 3917600 A	06-12-1990
		CA 2015999 A	30-11-1990
		JP 3012452 A	21-01-1991