



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 603

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 10 78
(21) (PV 6680-78)
(89) 134236, DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 08 11 77
(WP C 08 F/201 938) DD

(51) Int. Cl. C 08 L 23/08

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 05 84

(75)
Autor vynálezu

KOINZER JÜRGEN-PETER dr.,
LANGBEIN ULRICH dr.,
WURBS ADOLF dr.,
REICHERT HANS,
RÜDIGER JAHNS,
GRAHLERT WOLFGANG dr.,
KRÜGER JOACHIM dr.,

HALLE - NEUSTADT (DD)

(54)

Vyztužené polyolefiny

Vyztužené polyolefiny s vysokou odolností proti teplu, nepatrnou hygroscopicitou, dobrými dielektrickými vlastnostmi, nepatrným sklonem k tečení a malým tepelným roztažením.

Vyztužené polyolefiny se skládají z norbornen-etylén-kopolymerů nebo ze směsí, obsahujících norbornen-etylén-kopolymery, a 10 až 50 hmot. % ztužovacích materiálů, přednostně azbestových nebo skleněných vláken.

Vyztužené polyolefiny jsou zejména vhodné pro tvarované výrobky, vystavené dlouhotrvajícímu statickému zatížení a/ nebo vysokým teplotám a které musí mít velmi vysokou stálost tvaru v prostředí s různou vlhkostí, nebo na které jsou kladeny velmi vysoké požadavky na dielektrické vlastnosti.

218 803

НАЗВАНИЕ ИЗОВРЕТЕНИЯ

Армированные полиолефины

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОВРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к армированным полиолефинам, особенно пригодным для применения при высокой статической нагрузке, при высоких температурах и при технологических И +. При этом дана широкая область применения из-за превосходных диэлектрических свойствах, хорошей стойкости к гидролизу и к окислению, из-за устойчивости формы и незначительного термического расширения.

+
климатических условиях с различной влажностью

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Для формированных изделий из пластмасс, подлежащих длительной высокой нагрузке или у которых возможны только незначительные изменения расширения при более высоких разностях температур, в общем принято применять армированные пластмассовые материалы. Сверх того к смесям такого рода из термопластов и армирующего материала предъявляются совсем специальные требования в зависимости от определенной цели применения.

Выбор годных армированных пластмасс поэтому осуществляют по обусловленным применением данным, на которые влияют и армирующий материал, и матрица полимеров, и специальные присадки. Известные армированные пластмассы употребляют для совсем специальных областей применения и они непригодны или только условно пригодны для других областей применения из-за отрицательных свойств.

Так применяют армированные стекловолокном полиамиды 6 и 6,6 из-за их хорошей прочности на знакопеременный изгиб при динамических нагрузках и из-за их высокой теплостойкости также при термической нагрузке. Их устойчивость формы часто не хватает для прецизионных деталей, вследствие относительно высокого водопоглощения больше чем 4%, как значение насыщения и

вследствие условных при различных влажностях воздуха изменений объема и длины. Применение в области электротехники/электроники для определенных видов назначения ограничено из-за высокой диэлектрической проницаемости и ее зависимости от содержания воды.

Армированные стекловолокном поликарбонаты особенно применяются для формованных изделий, подверженных высокой статической нагрузке. Для многообразных областей применения выгодным являются огнестойкость и теплостойкость приблизительно до 150°C , а также в общем хорошие для применения в области электротехники/электроники характеристики. Однако армированный с 20% стекловолокна поликарбонат поглощает еще прибл. 0,35% воды и армированный с 40% стекловолокна поликарбонат еще около 0,16% воды при насыщении. Далее диэлектрическая проницаемость со значениями 3,3 и 3,8 явно расположена выше требуемого для многих случаев применения в области электротехники/электроники лимита, прибл. 3 / H. Jahn, Plaste und Kautschuk 22 /1975/, 696 ff; H. Streib u. K. Oberbach, Kunststoffe 56 /1966/, 100 ff/

Армированные стекловолокном полиамиды-11 и -12 также при упрочнении с 30 вес.% стекловолокна достигают Е-модуля только немного выше $30\,000\text{ кгс/см}^2$. Такая жесткость не достаточна для прецизионных деталей, подверженных высокой нагрузке, и она соответствует данным для неармированных типов полистирола или полиметилметакрилата. Сверх того также у этих материалов из пластмасс диэлектрическая проницаемость лежит выше 4.

Армированные полиолефины по сравнению с армированными полиамидами и поликарбонатами имеют преимущества из-за очень незначительного поглощения воды и очень хороших диэлектрических данных. Относительно низкая теплостойкость при повышенной нагрузке, частично незначительные данные твердости и прочности и относительно большая окисляемость лимитирующе влияют на применение. Сверх того для эффективного упрочнения некото-

216 603

рых полиолефинов необходимо применение особых веществ, повышающих прочность сцепления, или модифицирование полимеров так, что образуются + химические связи между полимером и покрытиями винилсиланом стеклянными волокнами / G. Roos, Kunststoffe 60 /1970/, S. 924 ff/.

+ например

Таким образом при армированных стекловолокном типах полистирола (стандарт-полистирол, полистирол-ударно-вязкий, акрилонитрил-бутадиен-стирол и стирол-акрилонитрил) способность к применению ограничивается для температуры длительного потребления ниже 105°C , несмотря на то, что данные твердости и прочности при нормальных условиях очень хорошие /H. Jahn, Plaste und Kautschuk 22 /1975/, S. 696 ff und Folgeliteratur: K. Wilmes Kunststoffe 58 /1968/ 9 ff, 58 /1968/, S. 133ff/ и модули сдвига прибл. до 100°C изменяются только минимально. Полипропилен невозможно таким простым путем эффективно упрочнить стекловолокном, как полиамиды или поликарбонат. Для достижения высоких данных прочности необходима добавка специальных компонентов сцепления, так что модифицирование полипропилена стекловолокном требует + большого объема труда /g. Roos, Kunststoffe 60 /1979/, S. 924 ff/.

+ более

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью изобретения является производство материала из термопласта, обладающего высокой теплостойкостью, незначительным поглощением воды, хорошими диэлектрическими свойствами и низким термическим коэффициентом расширения и сверх того он должен быть производим без особых затрат.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом поставлена задача производить комбинации из термопласта и армирующих материалов, обладающих хорошей теплостойкостью, незначительным поглощением воды, хорошими диэлектрическими свойствами и незначительным коэффициентом + расширения, причем особое значение имеет выбор матрицы поли-

мера + теплового.

216 603

Эта задача решается с помощью армированных полиолефинов с высокой теплостойкостью, незначительным поглощением воды, хорошими диэлектрическими свойствами и низким коэффициентом расширения при добавке стабилизаторов и, в случае необходимости смазок, причем согласно изобретению армированные полиолефины состоят из 50 до 90 вес.% норборнен-этилен-сополимеров или из смесей, содержащих норборнен-этилен-сополимеры, и 10-50 вес.% неорганических армированных материалов. Выгодным образом смеси, содержащие норборнен-этилен-сополимеры, в качестве второго основного компонента содержат эластомеры. В качестве неорганических армирующих материалов можно применять стеклянные и/или асбестовые волокна.

При этом смешивают норборнен-этилен-сополимеры или смеси, содержащие норборнен-этилен-сополимеры/эластомеры, которые в зависимости от потребности снабжены стабилизаторами или смесями стабилизаторов и/или смазками, с 10-50 вес.% неорганического армирующего материала. Неожидано при этом для хорошего эффекта упрочнения стекловолокнами, по сравнению с опытом упрочнения полипропиленом, достаточно нормальное покрытие волокон винилсиланом.

В случае, если неорганические армирующие материалы имеются в волокнистом виде, их можно смешивать в экструдерах с материалом из термопласта таким образом, что их добавляют в качестве филаментной нити или в обрезном виде. Дозирование полимерного порошка или гранулята и неорганических волокнистых материалов можно осуществлять совместно после предварительного смешивания или отдельно. При отдельном дозировании возможна добавка обоих компонентов без предварительного смешивания в загрузочный шпатель экструдера или дозирование осуществляется через отдельные загрузочные шпатели.

При применении машин для литья под давлением с хорошим эффектом гомогенизирования изготовление смесей также можно осуществлять на этих машинах.

218 603

Решающим фактором для свойств этих смесей является характеристика полимерного материала, доля неорганического армирующего материала и в случае волокон их длина.

С возрастающим содержанием неорганических армирующих материалов повышаются жесткость, предел прочности при растяжении и предел прочности при изгибе, твердость и перлостойкость, а в незначительной мере диэлектрическая проницаемость и поглощение воды. Одновременно снижается линейное тепловое расширение.

Жесткость, предел прочности при растяжении и предел прочности при изгибе, а также теплостойкости повышаются при волокнообразном армирующем материале с удлинением волокна.

Полимерный материал в зависимости от состава норборнен-этилен-сополимеров влияет на теплостойкость. С повышением доли норборнена повышается теплостойкость.

С помощью армирующих материалов по сравнению с неармированными термопластами температуры смесей по Вика повышаются мало, однако температуры Мартенса повышаются заметно.

Решающее влияние на механические данные также оказывает материал из термопласта высотой своего молекулярного веса. С увеличением молекулярного веса улучшаются прежде всего предел прочности при растяжении и предел прочности при изгибе.

ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Стабилизацию осуществляют с помощью дилаурилового эфира 4,4'-тио-бис (3-метил-6-трет.-бутилфенол), -тиодипропионовой кислоты и тринилфенилфосфита, каждый по 0,2 вес. %.

Пример 1

216 603

3,5 кг стабилизированного норборнен-этилен-сополимеризата с температурой по Вика 127°C , температурой Мартенса 97°C , пределом прочности при растяжении 525 кгс/см^2 , Е-модулем $32\,000 \text{ кгс/см}^2$ и диэлектрической проницаемостью 2,3 смешивают с 1,5 кг шлихтованных и резанных стеклянных волокон, вместе дозируют в экструдер и при 250°C гомогенизируют. Средняя длина стеклянных волокон составляет 0,07 мм.

Температура по Вика возрастает до 129°C , температура Мартенса до 114°C , Е-модуль прибл. до $58\,000 \text{ кгс/см}^2$, предел прочности при растяжении до 640 кгс/см^2 и диэлектрическая проницаемость до 2,7. Поглощение воды в кипящей воде и в воде при $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ составляет в промежутке времени 30 дней меньше 0,2%.

Пример 2

3,5 кг применяемого в примере 1 норборнен-этилен-сополимеризата смешивают в двухшнековом экструдере при 270°C вместе с 1,5 кг стеклянных волокон, подаваемых в качестве filament-ной нити, таким образом, что длина стеклянного волокна в грануляте составляет 0,4 мм. Смесь имеет следующие свойства:

предел прочности при растяжении:	850 кгс/см ²
предел прочности при изгибе :	1050 кгс/см ²
Е-модуль :	97000 кгс/см ²
Температура по Вика :	130°C
Температура Мартенса :	119°C

Пример 3

4,5 кг применяемого в примере 1 норборнен-этилен-сополимеризата и 0,5 кг шлихтованных стеклянных волокон смешивают как в примере 2. Смесь обладает следующими свойствами:

216 603

предел прочности при растяжении :	610 кгс/см ²
предел прочности при изгибе :	1020 кгс/см ²
Е-модуль :	43000 кгс/см ²
температура по Вика :	128°С
температура Мартенса :	112°

По сравнению со смесью по примеру 2 линейный коэффициент расширения от $18 \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$ до $28 \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$.

Пример 4

3 кг применяемого в примере 1 норборнен-этилен-сополимеризата смешивают с 2 кг стеклянных волокон в эструдере при 270°С таким образом, что средняя длина стеклянных волокон составляет 0,28 мм. При такой смеси составляют :

предел прочности при растяжении :	980 кгс/см ²
предел прочности при изгибе :	1325 кгс/см ²
Е-модуль :	83000 кгс/см ²
температура по Вика :	131°С
температура Мартенса :	119°С
линейный коэффициент расширения :	$16 \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$

Пример 5

3,5 кг стабилизированного норборнен-этилен-сополимеризата с температурой по Вика 103°С и температурой Мартенса 72°С смешивают с 1,5 кг стеклянных волокон в эструдере при 240°С. Смесь имеет температуру по Вика 107°С и температуру Мартенса 91°С.

Пример 6

7 кг стабилизированного норборнен-этилен-сополимеризата с температурой по Вика 165°С и температурой Мартенса 131°С смешивают вместе с 3 кг шликтованных стеклянных волокон

в двухшнековом экструдере при 290°C . Добавка стеклянных волокон осуществляется в виде филаментной нити в особый штутцер, отдельно от полимеризата. Температура по Вика смеси составляет 169°C , температура Мартенса 155°C .

Пример 7

3,5 кг стабилизированного компаунда из 80 вес.% норборнен-этилен-сополимеризата и 20 вес.% стирол-бутадиен-каучука (содержание стирола прибл. 27 вес.%) с температурой по Вика 121°C , температурой Мартенса 84°C , пределом прочности при растяжении 325 кгс/см^2 , пределом прочности при изгибе 540 кгс/см^2 и Е-модулем $23\,000 \text{ кгс/см}^2$ смешивают с 1,5 кг стеклянных волокон при 270°C в двухшнековом экструдере. Смесь имеет следующие характеристики :

температура по Вика	:	131°C
температура Мартенса	:	116°C
предел прочности при растяжении:		710 кгс/см^2
предел прочности при изгибе	:	860 кгс/см^2
Е-модуль	:	87000 кгс/см^2

Пример 8

4 кг применяемого в примере 1 норборнен-этилен-сополимеризата и 1 кг асбестовых волокон смешивают в экструдере при 290°C . Смесь имеет следующие характеристики :

предел прочности при растяжении	:	600 кгс/см^2
Е-модуль	:	40000 кгс/см^2
температура по Вика	:	130°C
температура Мартенса	:	115°C

216 603

Пример 9

3,5 кг компаунда из 80 вес.% норборнен-этилен-сополимеризата и 20 вес.% этилен-винилацетат-сополимеризата (содержание винилацетата около вес.%) со следующими свойствами :

предел прочности при растяжении	:	410 кгс/см ²
предел прочности при изгибе	:	580 кгс/см ²
Е-модуль	:	20000 кгс/см ²
температура по Вика	:	107°C
температура Мартенса	:	74°C

смешивают вместе с 1,5 кг стеклянных волокон при 250°C в двухшнековом экструдере. Этим упрочнением повышается предел прочности при растяжении до 725 кгс/см², предел прочности при изгибе до 930 кгс/см², Е-модуль до 79000 кгс/см², температура по Вика до 129°C, температура Мартенса до 112°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

216 603

1. Армированные полиолефины с высокой теплостойкостью, незначительным поглощением воды и хорошими диэлектрическими свойствами при добавке стабилизаторов и, в случае надобности, смазок, отличающихся тем, что армированные полиолефины состоят из 50 до 90 вес.% норборнен-этилен-сополимеров или из смесей, содержащих норборнен-этилен-сополимеризаты, и 10 до 50 вес.% неорганических армирующих материалов.
2. Армированные полиолефины по пункту 1, отличающиеся тем, что смеси, содержащие норборнен-этилен-сополимеры в качестве второго основного компонента содержат эластомеры.
3. Армированные полиолефины по пункту 1, отличающиеся тем, что в качестве неорганического армирующего материала применяют стеклянные или асбестовые волокна.

216 603

АННОТАЦИЯ

Армированные полиолефины с высокой теплостойкостью, незначительным поглощением воды, хорошими диэлектрическими свойствами, незначительной склонностью к ползучести и незначительным тепловым расширением.

Армированные полиолефины состоят из норборнен-этилен-сополимеров или из смесей, содержащих норборнен-этилен-сополимеры, и 10 до 50 вес.% неорганических армирующих материалов, преимущественно асбестовых и стеклянных волокон.

Армированные полиолефины особенно пригодны для формованных изделий, подверженных продолжительной статической нагрузке и/или высоким температурам и которые должны обладать очень высокой устойчивостью формы в климате с различной влажностью, или у которых предъявлены особо высокие требования к диэлектрическим свойствам.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

216 603

1. Vyztužené polyolefiny s vysokou odolností proti teple, malou hygroskopičností a dobrými dielektrickými vlastnostmi při přidání stabilizátorů a podle potřeby i maziv, vyznačující se tím, že se skládají z 50 až 90 hmotnostních % norbornen-etylén-kopolymerátů, nebo ze směsí obsahujících norbornen-etylén-kopolymeráty, a 10 až 50 hmotnostních % neorganických ztužovacích materiálů.
2. Vyztužené polyolefiny podle bodu 1, vyznačující se tím, že směsí, obsahující norbornen-etylén-kopolymery obsahují jako druhou základní složku elastomery.
3. Vyztužené polyolefiny podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako neorganický ztužovací materiál obsahují skleněná nebo azbestová vlákna.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.