

19



Octrooiraad  
Nederland

11 193609

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8105907

22 Ingediend: 30.12.1981

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
**B29B9/12**, B29C70/88, H01B5/16,  
C08K7/02

43 Ter inzage gelegd:  
18.07.1983 I.E. 1983/14

44 Openbaargemaakt:  
01.12.1999 I.E. 1999/12

47 Dagtekening:  
04.04.2000

45 Uitgegeven:  
05.06.2000 I.E. 2000/06

73 Octrooihouder(s):  
N.V. Bekaert S.A te Zwevegem, België (BE).

74 Gemachtigde:  
Ir. J.W.B. van Assen te 2240 BA Wassenaar.

54 Samengestelde streng voor verwerking als granulaat in kunststofproducten en werkwijze voor het vervaardigen van een kunststofmenggranulaat.

## Samengestelde streng voor verwerking als granulaat in kunststofproducten en werkwijze voor het vervaardigen van een kunststofmenggranulaat

De uitvinding heeft betrekking op een samengestelde streng, die gehakt kan worden tot korrels voor  
 5 verwerking als granulaat in kunststofproducten, omvattende naast elkaar gerangschikte vezels in bundel-  
 vorm ingebed in een thermoplastische kunststof en op een werkwijze voor het vervaardigen van een  
 kunststofmenggranulaat.

Uit het Amerikaanse octrooischrift 4.037.011 zijn een dergelijke samengestelde streng en werkwijze  
 bekend. Opgemerkt wordt dat het daarom glasvezels gaat, terwijl de onderhavige uitvinding is gericht op  
 10 een samengestelde streng met elektrisch geleidende vezels.

Dergelijke elektrisch geleidende vezels zijn noodzakelijk bij toepassingen voor voorwerpen ter afscher-  
 ming tegen radiofrequente en hoogfrequente elektromagnetische straling.

Dergelijke samengestelde strengen worden volgens de uitvinding gekenmerkt, doordat de bundel 1000  
 tot 35000 elektrisch geleidende vezels met een equivalente diameter van ten hoogste 0,015 mm omvat,  
 15 waarbij de bundel met een thermoplastische kunststof is geïmpregneerd waarbij de kunststof die dient voor  
 de impregnering een laag-moleculair polymeer omvat en dat deze geïmpregneerde bundel verder met een  
 mantel uit thermoplastische kunststof is omhuld, waarbij het smeltpunt van de kunststof die dient voor de  
 impregnering lager is dan of gelijk is aan dat van de kunststof in de mantel.

Verder wordt de streng gekenmerkt, doordat de vezels van roestvrijstaal zijn. Ook is een kenmerk dat het  
 20 vezelgehalte in de streng ligt tussen 30 vol.% en 70 vol.%.

Ook betreft de uitvinding een samengesteld kunststofgranulaat met een lengte van de korrels tussen 0,4  
 cm en 1,5 cm verkregen door het dwars afsnijden van een streng volgens de uitvinding.

De werkwijze voor het vervaardigen van een kunststofmenggranulaat wordt volgens de uitvinding  
 gekenmerkt, doordat

- 25 a. een samengesteld kunststofgranulaat volgens de uitvinding in de gewenste verhouding droog wordt  
 gemengd met een granulaat van de hoofdgrondstof van het te vormen kunststofvoorwerp, waarbij het  
 granulaat van de hoofdgrondstof een thermoplastische kunststof is met een verwekingspunt resp. smeltpunt  
 dat hoger is dan of gelijk is aan het verwekingspunt resp. smeltpunt van de kunststof in de mantel van het  
 samengestelde kunststofgranulaat, met dien verstande dat, wanneer de kunststof voor de mantel een  
 30 verwekingspunt resp. smeltpunt heeft gelijk aan dat van de kunststof voor de impregnering, de hoofd-  
 grondstof een verwekingspunt resp. smeltpunt heeft dat hoger is dan dat van de kunststoffen voor de  
 impregnering en mantel;
- b. genoemd granulaatmengsel in een extrusiemenger onder verhoogde temperatuur en onder toepassing  
 van lage afschuifkrachten wordt gekneed ter dispergering van de geleidende vezels in de kunststof;
- 35 c. de kneedmassa wordt geëxtrudeerd tot één of meer strengen met geschikte dwarsdoorsnede en wordt  
 afgekoeld;
- d. de strengen dwars in stukjes met lengten van ten minste 0,4 cm en ten hoogste 1,2 cm worden  
 doorgehakt.

Bij deze werkwijze volgens de uitvinding wordt een optimale dispersie bereikt met een minimale  
 40 vezelbreuk tijdens het warm kneden ten einde met een minimale hoeveelheid geleidende vezel een  
 nagenoeg continu geleidend netwerk te kunnen realiseren in de kunststof, dit voor de beoogde elektromag-  
 netische afscherming. Verder levert het warm kneden afschuifkrachten in het granulaatmengsel met als  
 gevolg een neiging tot vezelbreuk. In feite beschermt de kunststofmantel tijdens het warm kneden zo lang  
 mogelijk de centrale geïmpregneerde bundel, waardoor overmatige vezelbreuk wordt vermeden.

45 Door de toelaatbaarheid van hogere afschuifkrachten in het latere vormgevingsproces wordt dit proces  
 minder kritisch en kan ook sneller verlopen, hetgeen zeer belangrijk is in de praktijk.

De Nederlandse octrooiaanvraag 6908533 betreft een werkwijze ter vervaardiging van een door  
 glasvezels versterkt kunststofproduct met behulp van warme vormgeving van een mengsel van een met  
 glasvezel gevuld kunststofgranulaat. Afgezien van het feit dat het hier om vezels gaat die niet elektrisch  
 50 geleidend zijn, wordt ook nergens gesuggereerd om het verkregen product te versnijden tot een kunststof  
 menggranulaat als tussenproduct voor verdere verwerking. Het smeltpunt van het hars (a) in het glasvezel-  
 gevulde concentraat mag het smeltpunt van het hoofdars (b) van het kunststof product niet meer dan  
 10–20% overtreffen.

Tenslotte betreft de uitvinding een kunststofproduct dat ten minste bepaalde delen omvat die vervaardigd  
 55 zijn uit een kunststofmenggranulaat verkregen met toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding en  
 waarin de elektrisch geleidende vezels gelijkmatig verdeeld zijn, waarbij de volumeconcentratie (C%) van  
 deze vezels ligt tussen 0,05% en 0,6% en de equivalente vezeldiameter ligt tussen 0,002 en 0,015 mm.

De uitvinding verschaft thans middelen en maatregelen die toelaten plaat- en velvormige kunststof-voorwerpen te vervaardigen met een afschermingseffectiviteit tegen elektromagnetische straling van ten minste 35 dB over een breed frequentiegebied (en in het bijzonder bij 1 GHz) onder behoud van hun normale mechanische eigenschappen. Onder plaat- en velvormige voorwerpen wordt hierbij onder meer ook verstaan latten, profielen, folies, buizen en kasten, zakken, hoezen of andere houders. In de kunststof-voorwerpen zijn daartoe elektrisch geleidende vezels, bijvoorbeeld metaalvezels, gedispergeerd met een gemiddelde lengte  $L$  tussen 0,5 mm en 5 mm en met een equivalente diameter  $D$  van ten hoogste 15  $\mu\text{m}$ , in het bijzonder tussen 2 en 15  $\mu\text{m}$ . Met equivalente diameter is hier bedoeld de vierkantswortel uit het quotiënt van de oppervlakte van de vezeldwarsdoorsnede gedeeld door  $\pi$ . Met gemiddelde lengte  $L$  is bedoeld de totale som van de lengten van de ingebrachte vezels gedeeld door het aantal ingebrachte vezels. Bij een gemiddelde lengte  $L = 0,5$  mm zullen er dus zeker vezeltjes aanwezig zijn met een lengte korter dan 0,5 mm. Met deze vezeldimensiegrenzen is aan bovengenoemde afschermingseisen voldaan bij een uitzonderlijk lage volumeconcentratie  $C$  (%) aan geleidende vezels namelijk tussen nagenoeg 0,05 vol.% en 0,6 vol.%. Wanneer de plaat- of veldikte kleiner is dan 3 mm moet bovendien

15  $C \geq 1,4 \frac{D}{L} - 0,12$  en voor plaatdikten tussen 3 mm en 6 mm moet  $C \leq \frac{D}{L} - 0,18$ . Deze lage concentraties hebben overigens nauwelijks enige invloed op het uiterlijk van de kunststofvoorwerpen.

Bovendien werd gevonden dat er optimale  $\frac{D}{L}$ -grenzen kunnen worden gerealiseerd bij het inbrengen van de vezels tijdens industriële vervaardiging van kunststofvoorwerpen binnen de hierboven gestelde  $L$ ,  $D$  en  $C$ -grenzen. Deze  $\frac{D}{L}$ -grenzen voldoen dan bovendien aan de volgende betrekking:  $C \leq 3,34 \frac{D}{L} - 0,137$ .

Daar de vezels onderling in de matrix een zo goed mogelijk contact moeten vormen om de geleidbaarheid te bevorderen is het belangrijk gebleken dat ze relatief effen oppervlak bezitten. Dit betekent dat oneffenheden in het vezeloppervlak bij voorkeur minder dan 1  $\mu\text{m}$  mogen uitsteken boven of zich uitstrekken onder het gemiddeld niveau van het vezeloppervlak. Zodoende is statistisch gezien de kans het grootst voor de vorming van een optimaal aantal contactoppervlakken tussen naburige vezels welke contactoppervlakken overigens optimale afmetingen hebben.

Er werd verder gevonden dat roestvrije staalvezels, vervaardigd volgens een methode van gebundeld trekken, analoog aan die beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.050.298, voor deze toepassing bijzonder geschikte intrinsieke geleidingseigenschappen vertoonden. Vermoedelijk komt dit doordat ze minder de neiging vertonen een min of meer isolerende oxidelaag op hun oppervlak te vormen in tegenstelling tot bijvoorbeeld aluminium- of kopervezels. De contactweerstand in de onderlinge vezelcontactpunten blijft dus laag. Ook zijn ze doorgaans inerte ten opzichte van de meeste kunststoffen dan Al of Cu.

De uitvinding is in principe toepasbaar voor de meeste kunststoffen, zowel thermohardende als thermoplastische, en onder toepassing van gebruikelijke vormgevingstechnieken, zoals gieten, extrusie, spuitgieten, persen en schuimen. De voorwerpen kunnen daarbij een soepel, stijf of elastomeer karakter hebben. De uitvinding is echter bijzonder vlot toe te passen voor thermoplastische harsen en hun klassieke vormgeving door extrusie en spuitgieten waarbij uitgegaan wordt van een kunststofgranulaat. Het is derhalve in de praktijk aangewezen de geleidende vezels op één of andere manier aan het kunststofgranulaat toe te voegen of daarin te verwerken zodat hun verenigbaarheid met de kunststof niet in het gedrang komt en zodat tijdens de klassieke vormgevingsprocessen een zo gelijkmatig mogelijke dispersie van de geleidende vezels in de kunststof bereikt wordt.

Aan deze vereisten is volgens een belangrijk deelaspect van de uitvinding tegemoet gekomen door een kunststofgranulaat te verschaffen als tussenproduct ter vervaardiging van het voorwerp waarbij de korrels een lengte hebben tussen 0,4 cm en 1,5 cm en daarin opgenomen geleidende vezels omvatten. De gemiddelde lengte van de vezels in de korrels zal daarbij iets groter zijn dan die in het uiteindelijk voorwerp daar tijdens de vormgeving steeds een aantal vezels verder gebroken worden. Verder worden maatregelen beschreven om deze breekneiging tegen te gaan. Overigens is de volumeconcentratie aan geleidende vezels in deze korrels steeds hoger dan de vereiste eindconcentratie in het gevormde voorwerp. Wenst men bijvoorbeeld een voorwerp te vervaardigen uit 100% van de korrels als hierboven beschreven en met een eindconcentratie 0,3 vol.% metaalvezel in het voorwerp, dan zal men de gemiddelde volumeconcentratie metaalvezel in de korrels op ten minste 0,33% kiezen. Wenst men echter een voorwerp met dezelfde eindconcentratie aan metaalvezel (0,3 vol.%) te vervaardigen door uit te gaan van een mengsel van 67 vol.% zuiver kunststofgranulaat en 33 vol.% kunststofkorrels waarin metaalvezels zijn opgenomen, dan zal de gemiddelde volumeconcentratie metaalvezel in deze korrels bij voorkeur ten minste 0,99% bedragen.

Bij gebruik van een mengsel zuiver kunststofgranulaat met een vezelbevattend menggranulaat zoals hierboven omschreven zal men bijvoorbeeld het menggranulaat cilindervormig kiezen met een diameter ten

minste gelijk aan de gemiddelde dikte van het zuiver granulaat. Deze maatregel verlaagt meestal de breekneiging van de ingebedde geleidende vezels tijdens de warme meng- en kneedbewerking van het granulaatmengsel voorafgaand aan de eigenlijke vormgeving. De lengte van de menggranulaatkorrels zal bij voorkeur tussen 0,4 cm en 1,2 cm bedragen.

- 5 Uit praktische overwegingen is het nuttig een kunststofgranulaat met standaardafmetingen en standaardconcentratie te verschaffen hetwelk gemakkelijk met klassiek kunststofgranulaat in de gewenste verhouding gemengd en verwerkt kan worden voor het bereiken van een voorafbepaalde volumeconcentratie geleidende vezels in het eindproduct. Het dwarsdoorsnedeoppervlak van het menggranulaat zal bovendien ten minste even groot zijn als dat van de zuivere harskorrels. Bijvoorbeeld is een metaalvezelvolumepercentage  
10 in het menggranulaat van ten minste 1% geschikt gebleken.

- Het menggranulaat omvat evenwel een kunststof die verschilt van die van het te vervaardigen voorwerp. Het verwekingspunt, respectievelijk smeltpunt van de hars in het menggranulaat moet dan evenwel lager zijn dan dat van het voorwerp om toe te laten dat het menggranulaat zich tijdens de vervaardiging van het voorwerp vlot verspreidt en vermengt bij verhoogde temperatuur met de hoofdgrondstof ter dispergering van  
15 de geleidende vezels daarin onder minimale afschuifkrachten.

Ook op andere vlakken moet de hoofdgrondstof met de hars van het menggranulaat verenigbaar zijn. Deze hars mag bijvoorbeeld niet ontbinden of reageren met de hoofdgrondstof wanneer deze laatste op haar verwerkings- en vormgevingstemperatuur wordt verhit.

- Het meest gebruikelijke uitgangspunt voor de in te brengen geleidende vezels is een filamenten-  
20 bundel, hoewel ook andere vezelbundels zoals vezellonten en stapelvezelgarens toepasbaar zijn. De vezellonten zullen hierbij een voldoende titer moeten bezitten en de vezellengten zullen voldoende lang moeten zijn om een behoorlijk samenhangende bundel te vormen met toereikende treksterkte voor behandeling en verhandeling. Gemiddelde vezellengten van 7 cm en nagenoeg 2.000 vezels per lonsdoorsnede zijn geschikt gebleken. De vezelbundels kunnen niet als zodanig aan de kunststofmassa worden  
25 toegevoerd en daarin gedispergeerd. Ze dienen dus voorbehandeld te worden. Volgens een voorkeursbehandeling worden de bundels zodanig ingebed in een kunststof dat het vezelgehalte daarin tussen 30 vol.% en 70 vol.% ligt. De geïmpregneerde vezelbundel laat men stijf worden (bijvoorbeeld door afkoelen) teneinde een zogenaamde streng te verkrijgen waarvan het dwarsdoorsnedeoppervlak bij voorkeur niet kleiner is dan dat van de kunststofkorrels van de hoofdgrondstof.

- 30 De streng kan een afgeplatte dwarsdoorsnede bezitten, bijvoorbeeld met ovale of rechthoekige vorm om het opwickelen en het later doorhakken tot korrels te vergemakkelijken. De streng dient tot 35.000 naast elkaar gerangschikte filamenten (of vezels) te omvatten, maar een lager aantal (boven 1.000 filamenten) is aangewezen.

- De geïmpregneerde bundel dient nog te worden omhuld met een mantel uit dezelfde kunststof als de  
35 hoofdgrondstof, of dezelfde of een andere kunststof als waarmee de bundel geïmpregneerd werd. Dit bevordert het geleidelijk desintegreren van de doorgesneden bundel en de gelijkmatige dispersie van de vezels in de kunststofmatrix tijdens het mengen op verhoogde temperatuur. De streng werd doorgesneden tot korrels op lengten van ten minste 0,4 cm en ten hoogste 1,5 cm.

- Vanzelfsprekend zal de kunststof, waarmee de vezelbundel geïmpregneerd en omhuld is, verenigbaar  
40 moeten zijn met de hoofdgrondstof van het te vormen voorwerp. Indien deze grondstof een thermoplastische kunststof is, werd gevonden dat de impregneerhars, zijnde een laagmoleculaire thermoplast, is gekozen uit de reeks van bij voorkeur polyethyleen, polypropyleen, polyester, polyacrylaat, polymethacrylaat, polystyreen, PVC en PVC-copolymeren.

- Het thermoplastisch kunststofgranulaat met de daarin gedispergeerde geleidende vezels wordt bereid  
45 door in de gewenste verhouding een droog mengsel te maken van zuivere kunststofkorrels (hoofdgrondstof) met een aantal korrels waarin een geschikte hoeveelheid onderling parallelle vezels ingebed zijn, welke vezels nagenoeg of overwegend dezelfde lengte hebben als deze korrels. Dit granulaatmengsel wordt vervolgens in een extrusiemenger onder verhoogde temperatuur en onder toepassing van lage afschuifkrachten gekneet ter dispergering van de geleidende vezels in de kunststof. Aansluitend wordt de  
50 kneedmassa geëxtrudeerd tot één of meer strengen met geschikte dwarsdoorsnede en afgekoeld. Tenslotte worden de strengen dwars doorgehakt in stukjes met lengten van ten minste 0,4 cm.

De uitvinding zal thans aan de hand van enkele uitvoeringsvoorbeelden nader toegelicht worden onder verwijzing naar de figuren:

- 55 Figuur 1 toont een geïmpregneerde en omhulde geleidende vezelbundel en een van deze streng afgesneden korrel.

Figuur 2 is een schets van een kunststofkorrel met daarin gedispergeerde geleidende vezels.

Figuur 3 geeft grafisch het verband waar tussen de golffrequentie  $f$  van de elektromagnetische straling en de afschermingseffektiviteit  $SE$  van een 3 mm dikke kunststofplaat die geleidende vulstoffen bevat.

Figuur 4 stelt grafisch het optimale werkingsgebied voor van de uitvinding in termen van vezelconcentraties en D/L-verhoudingen.

5

#### *Voorbeeld I*

Een nagenoeg ronde niet getwiste bundel 1 (figuur 1), omvattende 20.400 roestvrije staalfilamenten AISI 316L van het type BEKINOX<sup>®</sup> (merknaam van aanvraagster) met een filamentdiameter van 8  $\mu\text{m}$  werd door een oplossing geleid van een laagmoleculaire lineaire polyester met een molecuulgewicht van ongeveer 14.000 van het type Dynapol L850 (Dynamite Nobel) met een smeltpunt van ongeveer 70°C in 20% trichloorethyleen. De uit het bad komende bundel werd door een ronde afstroopopening getrokken met een diameter van 1,8 mm en gedroogd. De gedroogde bundel omvatte zodoende 6,2 gew.% aan hars (hetgeen beantwoordt aan 70 vol.% metaalvezel). Deze geïmpregneerde bundel werd vervolgens in een draadmantel-extrusieinrichting (type Maillefer met vaste centrering) omhuld met dezelfde polyester Dynapol L850. De ronde extrusieopening had een diameter van 2 mm. Na afkoelen van de aldus geëxtrudeerde streng 2 werd deze tot cilindrische korrels 3 versneden met een lengte van 1 cm. De korrels bevatten nagenoeg 13 gew.% hars hetgeen overeenkomt met ongeveer 52 vol.% metaalvezel. Bij het doorsnijden van de bundel werden nauwelijks metaalvezelindjes uit de bundel uitgetrokken en werd haakvorming en uitpletting van de vezeluiteinden vermeden. Dit is belangrijk om een betrouwbare dosering en een vlotte dispersie te kunnen waarborgen. Deze korrels werden nu probleemloos droog gemengd met gebruikelijk thermoplastisch kunststofgranulaat van diverse harsen (zie hierna) in een verhouding 9,75 gew.% korrels tot 90,25% zuiver kunststofgranulaat en geëxtrudeerd tot een nagenoeg ronde streng met een diameter van 4 mm en een metaalvezelgehalte van nagenoeg 8 gew.%. deze geëxtrudeerde streng werd na afkoelen weer versneden tot korrels 4 (figuur 2) met een lengte van 1 cm. In deze korrels, hierna genoemd menggranulaat, bleken de metaalvezels gelijkmatig gedispergeerd te zijn met een gehalte van ongeveer 1,1 vol.% metaalvezel. De afschuifkrachten tijdens de extrusie werden voldoende laag gehouden met het gevolg dat een overmatig vezelbreuk werd vermeden. Een van de toegepaste maatregelen om de afschuifkrachten minimaal te houden betreft het verwijderen van de breekplaat aan de ingang van het spuitmondstuk. De temperatuur aan de spuitkop van de enkelschroefextruder bedroeg 260°C bij gebruik van NORYL-SE90 met een smeltpunt van 270 à 300°C (een gemodificeerd polyfenyleenoxide van General Electric). Bij toepassing van Cylolac AM1000AS met een smeltpunt van 180 à 200°C (een ABS hars van Borg Warner) was de extrusietemperatuur aan de spuitmond 220°C en bij gebruik van Lexan L13848-141R-111 met een smeltpunt van 280 à 320°C (een polycarbonaat van General Electric) 225°C.

De extruder was van het type Samafar 45 met een lengte/diameterverhouding van de schroef van 25. Het aldus verkregen menggranulaat werd nu droog gemengd met een gelijke gewichtshoeveelheid zuiver kunststofgranulaat en toegevoerd aan een spuitgietmachine van het type Ankerwerk V24/20 met schroef waarop een spuitgietvorm was aangesloten voor het spuiten van platen met een dikte van 2,3 mm, een lengte van 30 cm en 25 cm breed. De temperaturen in de schroefgang liepen op tot de smelttemperaturen van de respectievelijke harsen Noryl, Cylolac en Lexan en de temperatuur van de vormen werd ingesteld op respectievelijk 80°C, 50°C en 90°C. De schroef draaide met 44 toeren per min. De spuitopening had een diameter van nagenoeg 1 cm. De platen, zowel uit NORYL, CYCOLAC of LEXAN, vertoonden een glad oppervlak en een gelijkmatige vezeldispersie over de platen. De concentratie aan metaalvezels bedroeg 4 gew.%, hetgeen overeenkomt met 0,5 vol.%. De vezels waren gelijkmatig gedispergeerd in de kunststofmatrix.

45

#### *Voorbeeld II*

Onder analoge omstandigheden als in voorbeeld I werden door spuitgieten platen vervaardigd uit de voornoemde thermoplastische harsen. Er werd echter uitgegaan van een platte bundel van 20.400 naast elkaar gerangschikte Bekinox-filamenten met een diameter van 8  $\mu\text{m}$ . De platte bundel werd weer geïmpregneerd met een Dynapol L850-oplossing zoals in voorbeeld I en afgestroopt door een rechthoekige opening van 5 mm x 0,5 mm. De gedroogde bundel bevatte zodoende 6,4 gew.% hars en werd verder in een spleetextrusieinrichting ommanteld met dezelfde polyesterhars Dynapol L850 bij 280°C. De rechthoekige extrusieopening had afmetingen van 5 mm x 0,6 mm en de verkregen afgekoelde streng bevatte 23 gew.% hars, hetgeen beantwoordt aan nagenoeg 39 vol.% metaalvezel. De platte streng werd doorgehakt tot lengten van 1 cm waarbij haakvorming en uitpletting van de vezeluiteinden volledig werden vermeden. De inklemming van de vezels in de harsmatrix in een platte bundel, ten behoeve van het accuraat afsnijden van korrels, bleek dus zeer doeltreffend. De verkregen platte korrels werden vervolgens zonder moeilijke-

55

den droog gemengd in een verhouding 10,66 gew.% tot 89,33 gew.% zuiver kunststofgranulaat en geëxtrudeerd tot een nagenoeg ronde streng met een diameter van 4 mm zoals in voorbeeld I beschreven. Het metaalvezelgehalte bedroeg ongeveer 8 gew.%, hetgeen overeenkomt met ongeveer 1,1 vol.%. Na droog mengen van deze mengkorrels met evenveel gewicht aan zuiver granulaat en spuitgieten van het mengsel, zoals hiervoor beschreven, werd eveneens een gelijkmatige dispersie vastgesteld. De gemiddelde vezellengte bedroeg naar schatting ongeveer 1,5 mm en de eindconcentratie bedroeg weer 0,5 vol.%. Hiermee stemt gebied A in figuur 4 overeen.

Het afschermingsgedrag tegen elektromagnetische straling van de door spuitgieten vervaardigde platen werd getest. Zoals bekend kan het afschermingsgedrag van een kunststof met geleidende vulstof bepaald worden in relatie tot zijn plaatdikte aan de hand van de reflectie  $R$  (%) gemeten bij één stralingsfrequentie (bijvoorbeeld 10 GHz) in vergelijking met de reflectie (100%) op een referentiemateriaal zoals een metaalplaat. Indien de elektrische eigenschappen van het materiaal voldoende homogeen zijn en de geleidende vulstof in de kunststof een netwerk vormt met voldoende kleine maasafstanden (bijvoorbeeld een orde van grootte kleiner dan de golflengte van de af te schermen straling) kan het afschermingsgedrag over het volledig frequentiegebied worden geëxtrapoleerd. Overigens is bekend dat voor een belangrijk aantal toepassingen voor elektrisch geleidende kunststoffen aan de afschermingseisen is voldaan wanneer een afschermingseffectiviteit (SE) wordt bereikt van 35 dB bij een frequentie van 1 GHz. Er werd tevens vastgesteld dat de SE-waarde voor elektrische velden en voor materialen met een specifieke weerstand tussen 0,01 en 100  $\Omega$  cm steeds minimaal is in de buurt van 1 tot 5 GHz bij plaatdikten tussen 1 en 6 mm en bij een afstand van ongeveer 1 cm tot 10 cm tussen de golfgenerator en de kunststofplaat. Het verband tussen de afschermingseffectiviteit SE en de golffrequentie  $f$  is weergegeven in figuur 3 voor een plaatdikte van 3 mm en een afstand bron – plaat van 1 cm. Curve 1 betreft daarbij het verband voor reflectiewaarden  $R = 99\%$ , gemeten bij 10 GHz, terwijl curve 2 het verband weergeeft voor  $R = 90\%$ . Curve 3 geldt voor  $R = 80\%$  en curve 4 voor  $R = 70\%$ , telkens bij 10 GHz. Meet men bijvoorbeeld voor een geleidende kunststofplaat met een dikte van 3 mm een reflectie  $R$  van 80% bij 10 GHz (afstand bron – plaat gelijk aan 1 cm) dan kan men uit figuur 3 afleiden dat de SE-waarde ten minste 35 dB zal bedragen voor elke willekeurige frequentie. Bij  $R = 70\%$  en 1 GHz geldt dan  $SE = 38$  dB.

Analoog gelden de volgende waarden voor andere plaatdikten en gemeten bij een afstand van 1 cm van bron tot plaat:

TABEL A

| dikte (mm) | 10 GHz |           | 1 GHz |         |
|------------|--------|-----------|-------|---------|
|            | R (%)  | SE (dB)   | R (%) | SE (dB) |
| 4          | 70     | $\geq 35$ | 70    | 41      |
| 2          | 85     | $\geq 35$ | 70    | 34      |
| 1          | 95     | $\geq 35$ | 70    | 27      |

Uit de afschermingstheorie kan verder worden afgeleid dat de specifieke weerstand  $\rho$  ( $\Omega$ .cm) voor homogeen geleidende kunststofplaten en onafhankelijk van de plaatdikte volgende waarden oplevert in overeenstemming met de reflectiewaarde ( $R$  - %); zie tabel B:

TABEL B

| R (%) | $\rho$ ( $\Omega$ .cm) |
|-------|------------------------|
| 99    | 0,11                   |
| 95    | 0,53                   |
| 90    | 1,1                    |
| 80    | 2,2                    |
| 70    | 3,3                    |

Uit bovenstaande gegevens kan derhalve worden geconcludeerd dat een dikkere plaat een lagere

specifieke geleidbaarheid (1p) en lagere reflectiewaarde zal mogen bezitten om bij een bepaalde frequentie (bijvoorbeeld bij 1 GHz) eenzelfde afschermingseffectiviteit (SE) te bereiken. De D/L-waarde van de vezels zal dus hoger mogen liggen bij eenzelfde vezelconcentratie in een dikkere plaat dan in een dünnere plaat of anders uitgedrukt: de vezelconcentratie in een dikkere plaat zal kleiner mogen zijn dan in een dünnere plaat

5 wanneer D/L in beide platen gelijk is.

Aan de aldus door spuitgieten vervaardigde platen werden doorlatings-, reflectie- en weerstandsmetingen uitgevoerd. De doorlatings- en reflectiemetingen werden uitgevoerd bij 10 GHz. Voor deze metingen worden de plaatmonsters geplaatst tussen een golfzender (oscillator waarop via een circulator een eerste hoorn-antenne is aangesloten) en een tweede hoornantenne die gekoppeld is aan een tweede detector. De

10 energie gegenereerd door de oscillator wordt via de eerste antenne naar het plaatmonster gestuurd en de doorgelaten energie wordt via de tweede antenne in de hieraan gekoppelde tweede detector geregistreerd. De gereflecteerde energie wordt teruggekaatst naar de eerste antenne en geregistreerd door een eveneens daarop aangesloten eerste detector. Deze hoeveelheid gereflecteerde energie wordt dan uitgedrukt in procenten (R-waarde) van de hoeveelheid energie (100%) die door een metalen plaat in dezelfde omstan-

15 digheden wordt gereflecteerd. Wanneer voor de doorgelaten energie nul is gemeten, wordt voor de reflectiemeting en registratie het plaatmonster heen en weer bewogen met constante snelheid tussen, en bewegende van nabij, de eerste naar de tweede antenne over een afstand van 22 cm. Het vertrekpunt is hierbij ten minste 14,5 cm verwijderd van de circulator. Bij deze dynamische methode wordt meetfouten vermeden die zouden kunnen optreden bij statische metingen wanneer de positie van de diverse plaat-

20 monsters ten opzichte van de circulator tijdens opeenvolgende metingen niet nauwkeurig dezelfde blijft. Het gemeten reflectiesignaal is immers steeds een resultante van achtereenvolgende reflecties en re-reflecties tussen het monster en het metaal van de meetopstelling (circulator, antenne) wat aanleiding geeft tot een staand golfpatroon als functie van de afstand monster – zender. De gemiddelde waarde van het geregi-

25 streerde staande golfpatroon bij de dynamische methode wordt bepaald door een microprocessor. Voor de meting van de soortgelijke weerstand worden de plaatmonsters nabij hun tegenoverliggende randen tussen stroomvoerende klemmen in een elektrische kring geschakeld. Om een goed geleidings-

contact tussen de klemmen en de geleidende vezels in de ingeklemde plaatranden te bewerkstelligen worden deze randen afgeschuurd en met zilververf ingestreken.

De meetresultaten waren als volgt (gemiddelde waarden):

30

TABEL C

|         | Reflectie (%) | Doorlating | Specifieke weerstand $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|---------|---------------|------------|----------------------------------------------------------|
| 35      |               |            |                                                          |
| Noryl   | 65            | 0          | 2                                                        |
| Lexan   | 71            | 0          | 3                                                        |
| Cycolac | 65,5          | 0          | 4                                                        |
| 40      |               |            |                                                          |

Hieruit kan dus besloten worden dat de door spuitgieten verkregen platen met een dikte van 2,3 mm net op de rand lagen tussen onvoldoende en voldoende afschermingseffectiviteit (35 dB). Zie gebied A in figuur 4.

#### 45 Voorbeeld III

Eenzelfde harsgeïmpregneerde platte filamentbundel (streng) als in voorbeeld II werd doorgehakt op lengten van 1 cm en in de gewenste verhouding zoals in voorbeeld II gemengd met zuivere harskorrels Cycolac.

Deze harskorrels hadden weer de gebruikelijke afmetingen (ongeveer 0,5 cm lang, 0,5 cm breed en 0,2 cm dik). Het mengsel werd geëxtrudeerd tot een ronde draad en versneden ter vorming van een menggranulaat

50 met nagenoeg 1,1 vol.% metaalvezel zoals beschreven in voorbeeld II. Het menggranulaat werd vervolgens droog gemengd in een verhouding 50/50 met zuiver kunststofgranulaat en gevoed aan een spuitgietmachine van het type Maurer met spuitopening van 0,95 cm diameter. Temperaturen zoals in voorbeeld II werden hierbij toegepast. Indien het wenselijk is dat de afschermingseigenschappen ook voldoende zijn in de onmiddellijke omgeving van de spuitmond zal men bij voorkeur traag spuiten en/of een zo klein mogelijke

55 nadruk toepassen bij het beëindigen van de spuitbewerking. De door spuitgieten verkregen platen hadden een dikte van 5 mm. De gemiddelde vezellengte L werd bepaald door uit de platen volgens diverse richtingen zeer dünne schijfjes te snijden, vervolgens de hars uit deze schijfjes op te lossen en het

overblijvende vezelnetwerk onder een microscoop te analyseren. Het gebied B in figuur 4 komt overeen met de aldus bepaalde vezellengteverdeling. De afschermings- en geleidbaarheidsmetingen werden uitgevoerd zoals hiervoor beschreven. De resultaten zijn samengevat in onderstaande tabel D:

5

TABEL D

|              | Reflectie (%) | Doorlating (%) | Specifieke weerstand $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|--------------|---------------|----------------|----------------------------------------------------------|
| 10<br>Cyclac | 68            | 0              | 4                                                        |

Uit deze voorbeelden en resultaten werden de grenzen afgeleid door de volumeconcentratie aan vezels (C - %) in relatie tot  $\frac{D}{L}$ -verhouding van de vezels. De rechte 1 in figuur 4 beantwoordt hierbij aan  $C = 1,4 \frac{D}{L} - 0,12$  terwijl de rechte 2 de betrekking weergeeft  $C = 3,34 \frac{D}{L} - 0,137$ . Het gebied tussen de twee rechten 1 en 2 bepaalt de optimale voorwaarden voor C, D en L om in de praktijk voldoende afschermings-effectiviteit te bewerken voor platen met dikte kleiner dan 3 mm. Voor plaat- of velvormige voorwerpen met een dikte tussen 3 mm en 6 mm zal de rechte 3 in figuur 4 de grens vormen om voldoende afscherming te waarborgen. Deze rechte heeft de vergelijking  $C = \frac{D}{L} - 0,18$ .

Om voorwerpen uit thermoplastische schuimstoffen te vervaardigen in vormen zal men bijvoorbeeld een menggranulaat zoals hierboven beschreven in de gepaste verhouding mengen met zuiver kunststofgranulaat dat een geschikte hoeveelheid blaasmiddel bevat. Ook kan men het schuimmiddel in poedervorm mengen met zuiver kunststofgranulaat en met een gepast aandeel menggranulaat. De korrels kunnen bijvoorbeeld bevochtigd worden zodat het poeder hierop kleeft en zich zodoende gelijkmatig verspreidt over de korrels. Het mengsel kan dan op de gebruikelijke wijze aan de spuitgietmachine toegevoegd worden.

Ter vervaardiging van thermoplastische elastomere voorwerpen (bijvoorbeeld uit het polyester-elastomeer Hytrel) kan men van elastomere korrels uitgaan, gemengd in de gepaste verhouding met menggranulaat dat tevens op basis van dit elastomeer werd bereid. De afschuifkrachten tijdens kneed- en vormgevings-bewerking zullen hier evenwel bijzonder laag moeten blijven.

Bij vormgeving in mallen van met hars voorgeïmpregneerde vezelvellen (zgn. sheet molding van prepregs) kan men de geleidende vezels vooraf in de geschikte concentratie in de vloeibare hars dispergeren. Voor het vormen van viskeuze mengsels hars en vezels in mallen en daarna uitharden (zgn. bulk molding) kan men op analoge wijze de geleidende vezels vooraf in de massa dispergeren.

Het is in het bijzonder mogelijk de geleidende vezels vooraf te combineren met andere vezels, bijvoorbeeld versterkingsvezels zoals glasvezels, koolstofvezels, polyamidevezels en deze vezelcombinatie op een of andere manier in de hars te dispergeren. Voor verwerking in thermoplasten kan dan bijvoorbeeld de hiervoor beschreven streng uit geleidende vezels, ingebed in kunststof, vervangen worden door een streng omvattende een mengsel uit glasvezels en geleidende vezels in de gewenste verhouding. Ook kunnen glasvezelbundels in een zij-aan-zij schikking met bundels geleidende vezels geïmpregneerd worden ter vorming van de streng. Tenslotte kan men tot granulaat versneden strengen met versterkingsvezels en tot granulaat versneden strengen met geleidende vezels in de gepaste korrelgewichtverhouding vermengen en toevoeren aan de vormgevingsmachines, desgewenst onder toevoeging van een geschikte hoeveelheid zuiver kunststofgranulaat (hoofdgrondstof).

De uitvinding werd in het bijzonder beschreven in het licht van haar toepassing voor afscherming tegen radiofrequente en hoog frequente golven. Bij een aanzienlijke  $\frac{L}{D}$ -verhouding van de dunne geleidende vezels in de kunststofmatrix zullen deze evenwel ook in belangrijke mate elektromagnetische golven in het radarfrequentiegebied absorberen. De volumeconcentratie aan vezels mag in dit geval bijzonder laag worden gekozen daar goede geleidbaarheid geen vereiste is voor het camouflagevermogen tegen radargolven. De oppervlakteweerstand van de kunststofplaten met daarin gedispergeerde geleidende vezels zal bij voorkeur zelfs hoger zijn dan 100  $\Omega$  per oppervlakte-eenheid. Een reflectiewaarde van 10% is voldoende, doch deze zal meestal ongeveer 40%-50% bedragen. De relatie vezelconcentratie tot  $\frac{D}{L}$  zal hier in de meeste gevallen beantwoorden aan een punt in het gebied links van de rechte 2 in figuur 4 en bij concentraties lager dan 0,25 vol.%.

In de voorbeelden werden roestvrije staalvezels gebruikt. Andere elektrisch geleidende vezels zijn in principe ook toepasbaar, bijvoorbeeld glasvezels met een metaalbekleding of koolstofvezels voorzover de

dispergeringsbewerking in de kunststofmatrix onder voldoende lage afschuifkrachten kan plaatsvinden teneinde de breekneiging van de vezels tegen te gaan. Eventueel zullen ook de spuitgietomstandigheden moeten worden aangepast: rheologie van de kunststof tijdens spuitgieten en spuitsnelheid. De diameter van de spuitopening zal ten minste tweemaal de dikte van de te spuiten plaat moeten zijn.

5

## Conclusies

1. Samengestelde streng, die gehakt kan worden tot korrels voor verwerking als granulaat in kunststof-  
10 producten, omvattende naast elkaar gerangschikte vezels in bundelvorm ingebed in een thermoplastische kunststof, met het kenmerk, dat de bundel 1000 tot 35000 elektrisch geleidende vezels met een equivalente diameter van ten hoogste 0,015 mm omvat, waarbij de bundel met een thermoplastische kunststof is geïmpregneerd waarbij de kunststof die dient voor de impregnering een laag-moleculair polymeer omvat en dat deze geïmpregneerde bundel verder met een mantel uit thermoplastische kunststof is omhuld, waarbij  
15 het smeltpunt van de kunststof die dient voor de impregnering lager is dan of gelijk is aan dat van de kunststof in de mantel.
2. Streng volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vezels roestvrije staalvezels zijn.
3. Streng volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vezelgehalte in de streng ligt tussen 30% vol. en 70% vol.
- 20 4. Samengesteld kunststofgranulaat met een lengte van de korrels tussen 0,4 cm en 1,5 cm verkregen door het dwars afsnijden van een streng volgens een van de voorgaande conclusies.
5. Werkwijze voor het vervaardigen van een kunststofmenggranulaat, met het kenmerk, dat
  - a. een samengesteld kunststof-granulaat volgens conclusie 4 in de gewenste verhouding droog wordt gemengd met een granulaat van de hoofdgrondstof van het te vormen kunststof-voorwerp, waarbij het  
25 granulaat van de hoofdgrondstof een thermoplastische kunststof is met een verwekingspunt resp. smeltpunt dat hoger is dan of gelijk is aan het verwekingspunt resp. smeltpunt van de kunststof in de mantel van het samengestelde kunststofgranulaat, met dien verstande, dat, wanneer de kunststof voor de mantel een verwekingspunt resp. smeltpunt heeft gelijk aan dat van de kunststof voor de impregnering, de hoofdgrondstof een verwekingspunt, resp. smeltpunt heeft dat hoger is dan dat van de kunststof-  
30 fen voor de impregnering en mantel;
  - b. genoemd granulaatmengsel in een extrusiemenger onder verhoogde temperatuur en onder toepassing van lage afschuifkrachten wordt gekneed ter dispergering van de geleidende vezels in de kunststof;
  - c. de kneedmassa wordt geëxtrudeerd tot één of meer strengen met geschikte dwarsdoorsnede en wordt afgekoeld;
  - 35 d. de strengen dwars in stukjes met lengten van ten minste 0,4 cm en ten hoogste 1,2 cm worden doorgehakt.
6. Kunststof product dat ten minste bepaalde delen omvat die vervaardigd zijn uit een kunststofmenggranulaat verkregen met toepassing van de werkwijze volgens conclusie 5 en waarin de elektrisch geleidende vezels gelijkmatig verdeeld zijn, waarbij de volumeconcentratie (C%) van deze vezels ligt tussen  
40 0,05% en 0,6%, en de equivalente vezeldiameter ligt tussen 0,002 en 0,015 mm.

---

Hierbij 3 bladen tekening

---

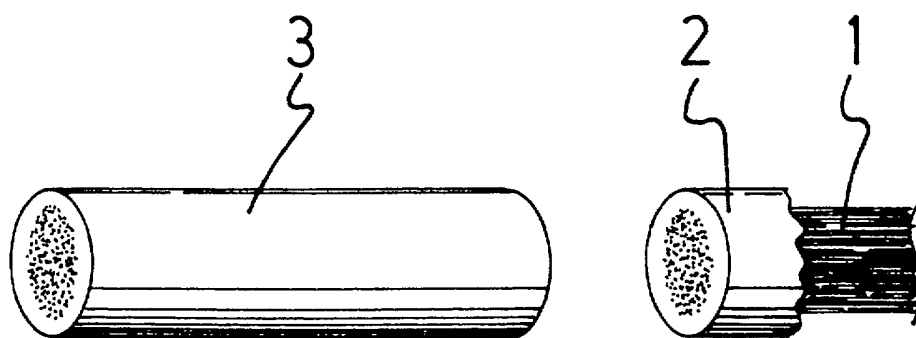


FIG. 1

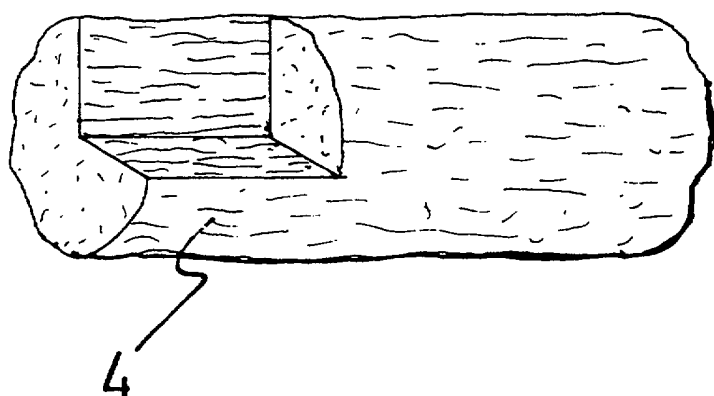


FIG. 2

SE (dB)

200

FIG. 3

150

100

50

40

30

20

10

1

10

100

 $10^3$  $10^4$  $f$  (MHz)