



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 063

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 23/08

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) WP C 08 L/ 2353 941 (22) 04.12.81 (44) 12.10.83

- 1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; DD;
 2) BUEHLER, KONRAD, DR. DIPL.-CHEM.; GRUBER, KLAUS, DIPL.-CHEM.;
 KOINZER, JUERGEN-PETER, DR. DIPL.-CHEM.; WURBS, ADOLF, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 DERDULLA, HANS-JOACHIM, DR. DIPL.-CHEM.; LANGBEIN, ULRICH, DR. DIPL.-CHEM.; PUTZER, BIRGIT;
 MAEDBACH, KARL-HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 3) siehe (72)
 4) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

4) KOMBINATIONEN AUS THERMOPLASTEN UND PARTIKULAEREN VERSTAERKERSTOFFEN

57) Es sollten Thermoplastkombinationen entwickelt werden, die eine hohe Wärmeformbeständigkeit, Maßhaltigkeit, Härte, Steifigkeit und gute dielektrische Eigenschaften besitzen. Diese Anforderungen werden durch Kombinationen aus 20 bis 99% Ethylen-Norbornen-Kopolymeren und 1 bis 70% partikulären Verstärkerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von Füllstoffen und Thermoplasten, erfüllt. Geeignete partikuläre Verstärkerstoffe sind anorganische partikuläre Verstärkerstoffe wie Kreide, Silikate, Metalloxide oder organische partikuläre Verstärkerstoffe wie Holzmehl oder Duroplasmikrokugeln. Die Kombinationen aus Ethylen-Norbornen-Kopolymeren und partikulären Verstärkerstoffen können in der Elektrotechnik sowie im Maschinenbau und Fahrzeugbau und im Behälterbau eingesetzt werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 20. 11. 1981

LP 81 104

Titel der Erfindung

Kombinationen aus Thermoplasten und partikulären Verstärkerstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mit partikulären Verstärkerstoffen gefüllte Thermoplaste, die unter hohen Dauerbelastungen und bei hohen Temperaturen eingesetzt werden.

Die Anwendung der Kombinationen erfolgt auf Einsatzgebieten, bei denen eine hohe Wärmestandfestigkeit, Druckfestigkeit, Hydrolysebeständigkeit und gute dielektrische Eigenschaften gefordert werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mit partikulären Verstärkerstoffen gefüllte Thermoplaste werden in Anwendungsgebieten eingesetzt, bei denen Halbzeuge und Plastformteile hohen statischen Dauerbelastungen ausgesetzt sind.

Die Auswahl der speziellen Thermoplast-Verstärkerstoff-Kombinationen erfolgt nach den spezifischen Anforderungen des konkreten Anwendungsfalles. Dabei wird die Wärmeformbeständigkeit der mit partikulären Verstärkerstoffen gefüllten Thermoplaste weitgehend durch die Wärmeformbeständigkeit der Plastmatrix bestimmt. Eine besondere Bedeutung für gute Werkstoffeigenschaften besitzt die Teilchengröße des partikulären Verstärkerstoffs und dessen homogene Verteilung in der Polymermatrix sowie der Zusatz von Haftvermittlern zur Verbesserung der Grenzflächenhaftung zwischen Verstärkerstoff und Plastmatrix (K. Thinius, Plaste und Kautschuk 17 (1970) 9, 653 - 59; S. Einbinder, Mech. Kunststoffe (1969) 5, 1038-45; R. Hauser, Plast. Technol. 15 (1969) 12, 33; Japan Plastics Age 18 (1980) 173, 38-44, DD-PS 111 086, DE-OS 2425 259).

Polyamid-6 und Polyamid-6,6 das mit partikulären Verstärkerstoffen wie Alumosilikate, Kreide oder Mikroglaskugeln gefüllt ist, besitzt gegenüber ungefülltem Polyamid-6 bzw. Polyamid-6,6 eine verbesserte Festigkeit, Zähigkeit und geringere Verzugseigung, ebenfalls bei längerem Gebrauch bei höheren Temperaturen (Chem. Rundschau (Solothurn) 33 (1980) 1/2, 1-12; Chem. Industrie (Düsseldorf) 103 (1980) 3, A 110). Kombinationen aus Polyamid und feinteiligem Eisenoxid bzw. Bariumferrit besitzen magnetische Eigenschaften (Modern Plastics (Lausanne) 10 (1980) 3, 44) und werden in Kleinstmotoren eingesetzt.

In PVC-hart bewirkt der Zusatz partikulärer Füllstoffe wie Kalziumkarbonat eine bedeutende Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit, wenn die Teilchendimension bei etwa $1\mu\text{m}$ liegt (H. Schlumpf, Kunststoffe 70 (1980) 6, 331-336).

Der Zusatz partikulärer Füllstoffe wie Talkum und Glimmer führt in Kombinationen mit Polypropylen zu einer Verbesserung der Härte, Steifheit, Zeitstandfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit, die Formstoffe besitzen eine verringerte Schwindung und einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Kombinationen aus PE-niederer Dichte mit 50 % Kaolin und 10 % Ethylen-Vinylazetat-Kopolymer besitzen eine dreifach höhere Biegespannung gegenüber nichtmodifiziertem PE-niederer Dichte, Zugfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit bleiben trotz des hohen Anteils an partikulärem Verstärkerstoff erhalten.

Faserförmige Verstärkerstoffe sind partikulären Verstärkerstoffen in Bezug auf die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit und Biegefestigkeit zwar überlegen, die hohen Kosten faserförmiger Verstärkerstoffe gegenüber partikulären Verstärkerstoffen führen jedoch zu einer Einschränkung des Einsatzes dieser Kombinationen. Kombinationen mit partikulären Verstärkerstoffen liegen im Preisniveau dagegen niedriger als der nicht-modifizierte Plast.

Für spezifische Einsatzgebiete im Maschinen- und Automobilbau, in der Feinwerktechnik, Elektrotechnik und Elektronik, bei denen gute dielektrische Eigenschaften, eine hohe Wärmeformbeständigkeit, Maßhaltigkeit und Steifigkeit gefordert werden, sind vorgenannte Kombinationen ungeeignet. Bei Kombinationen aus Polyamiden und sphärischen Verstärkerstoffen führt die Wasseraufnahme der Polyamidmatrix zu einem Abfall der dielektrischen Eigenschaften, der Steifigkeit und zu Dimensionsänderungen. Der Nachteil von PE- und PVC-Verstärkerstoff-Kombinationen liegt in der geringen Dauergebrauchstemperatur. Polyethylen- und Polypropylen/Verstärkerstoff-Kombinationen besitzen für vorgenannte Einsatzgebiete eine zu niedrige Steifigkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Thermoplastkombinationen mit partikulären Verstärkerstoffen, die über gute anwendungstechnische Eigenschaften verfügen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Thermoplastkombinationen zu entwickeln, die eine hohe Wärmeformbeständigkeit, Maßhaltigkeit, Härte, Steifigkeit und gute dielektrische Eigenschaften besitzen.

Diese Aufgabe wird durch Kombinationen aus Thermoplasten und partikulären Verstärkerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von Stabilisatoren, Haftvermittlern, Vernetzern, Glasfasern, Gleitmitteln und Pigmenten gelöst, wobei erfindungsgemäß die Kombinationen 1 bis 70 % partikuläre Verstärkerstoffe, 20 bis 99 % Ethylen-Norbornen-Kopolymer und gegebenenfalls 1 bis 60 % eines weiteren Thermoplasts und/oder 1 bis 35 % Elast enthalten.

Mit Vorteil enthalten die Kombinationen als partikuläre Verstärkerstoffe anorganische Verstärkerstoffe wie Kreide, gemahlener Kalkstein, gemahlener Marmor, Kaoline, Glimmer, Talkum, Tone, Silikate, Siliziumdioxid, hochdisperse Kieselsäuren, Mikroglaskugeln, Mikrohohlglaskugeln, gemahlene Glasfasern, Gesteinsmehl, Asbestmehl, Ruß, Metallpulver, Metalloxide, sowie partikuläre organische Verstärkerstoffe wie Duroplastmikrokugeln, Thermoplastregenerate, Holzmehl, Nußschalenmehl u.a.

Die Grenzflächenhaftung zwischen dem partikulärem Verstärkerstoff und dem Ethylen-Norbornen-Kopolymer kann durch Haftvermittler wie Silane und deren Derivate, Fettsäuresalze, Epoxyverbindungen, Titanate, modifizierte Fettsäuren, Ester, durch Monomere wie Akrylsäure, Methakrylsäure und deren Derivate, Polymere und Kopolymere der Akrylsäure, Methakrylsäure und deren Derivate erfolgen, weiterhin wird die Grenzflächenhaftung Verstärkerstoff/Ethylen-Norbornen-Kopolymer mittels Vorbehandlung des Füllstoffs durch Schwingmahlen, Bestrahlung, Ultraschallbehandlung u.a. verbessert.

Des weiteren können die Werkstoffeigenschaften von Kombinationen aus Ethylen-Norbornen-Kopolymeren und partikulären Verstärkerstoffen durch Zusatz weiterer Thermoplaste wie Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polykarbonate, Polyäther, Polyphenylenoxid, Polyfluorolefine modifiziert werden.

Die Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit der Kombinationen aus Ethylen-Norbornen-Kopolymeren und partikulären Verstärkerstoffen werden durch Zusatz von Elasten wie Naturkautschuk, elastomere Ethylen-Ko-und-Terpolymere bzw. -Pfropfkopolymere, Polybutadien, elastomere Butadien Ko-und-Terpolymere bzw. -Pfropfkopolymere, chloriertes und chlorsulfoniertes Polyethylen, Polyisobutylene, Polyisopren, Polychloropren, Chlorhydrin-Kautschuke, Butylkautschuk, Silikonkautschuk, Polysulfidkautschuk, Fluorkarbonkautschuk, Nitrosokautschuk, Karboxynitrosokautschuk, Polyakrylatkautschuk und Polyurethan-kautschuk oder Mischungen aus diesen Elasten verbessert.

Die Herstellung der Kombinationen erfolgt in Einschnecken- oder Doppelschneckenextrudern mit guter Homogenisierungswirkung bei Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 500 bis 560 K. Dabei können die Komponenten gleichzeitig dosiert werden, oder es erfolgt eine Vorhomogenisierung von Einzelkomponenten, z.B. Herstellung eines Batchs von partikulärem Verstärkerstoff mit dem Elast, Abmischung des Batchs mit dem Ethylen-Norbornen-Kopolymer und Homogenisierung im Extruder.

Mit steigendem Gehalt an partikulärem Verstärkerstoff nehmen Biegemodul, Härte, Vicat-Temperatur und Lösungsmittelbeständigkeit der Kombinationen zu.

Von wesentlichem Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften der Kombination sind ebenfalls Zusammensetzung und Morphologie des partikulären Verstärkerstoffs, Art und Konzentration des

Haftvermittlers und des Elastzusatzes sowie Zusammensetzung und Molmassenverteilung des Ethylen-Norbornen-Kopolymers.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

70 Teile eines mit 0,2 % 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) stabilisierten Ethylen-Norbornen-Kopolymers mit einer Vicat-Temperatur von 402 K, einem Biege-E-Modul von 3800 N/mm^2 , einer Kugeldruckhärte von 146 N/mm^2 , einer Kerbschlagfestigkeit von $1,2 \text{ KJ/m}^2$ und einer Heptanaufnahme von 21 % nach 170 Std. Lagerung bei 298 K werden mit 30 Teilen unbehandelter Kreide gemischt und bei 520 K im Extruder homogenisiert.

Die Vicat-Temperatur des mit Kreide als partikulärem Verstärkerstoff gefüllten Ethylen-Norbornen-Kopolymers beträgt 411 K, der Biege-E-Modul 4500 N/mm^2 , die Kugeldruckhärte 171 N/mm^2 , die Kerbschlagfestigkeit $1,3 \text{ KJ/m}^2$ und die Heptanaufnahme 13 % nach 170 Std. Lagerung bei 298 K.

Beispiel 2

48 Teile eines mit 0,2 % 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) stabilisierten Ethylen-Norbornen-Kopolymers gemäß Beispiel 1 werden mit 40 Teilen unbehandelter Kreide und 12 Teilen eines Ethylen-Vinylazetat-Kopolymers (Vinylazetatgehalt von 32 % und Schmelzindex 6 g/Min bei 373 K) bei 520 K im Extruder homogenisiert.

Die Vicat-Temperatur der Kombination beträgt 407 K, der Biege-E-Modul 3300 N/mm^2 , die Kugeldruckhärte 120 N/mm^2 , die Kerbschlagfestigkeit $2,8 \text{ KJ/m}^2$ und die Heptanaufnahme 18 % nach 170 Std. Lagerung bei 298 K.

Beispiel 3

63 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Ethylen-Norbornen-Kopolymers werden mit 30 Teilen Mikroglasskugeln $\varnothing$ 1 bis $2\ \mu\text{m}$ und 7 Teilen Ethylen-Propylen-Terpolymerkautschuk gemischt und bei 510 K im Extruder homogenisiert. Die Kombination besitzt eine Vicat-Temperatur von 404 K, einen Biege-E-Modul von $3800\ \text{N/mm}^2$, eine Kerbschlagfestigkeit von $2,2\ \text{KJ/m}^2$ und eine Härte von $150\ \text{N/mm}^2$.

Beispiel 4

50 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Ethylen-Norbornen-Kopolymers werden mit 15 Teilen Polyamid-6 und 35 Teilen gemahlenden Duroplastabfällen gemischt und im Extruder bei 520 K homogenisiert. Die Kombination besitzt eine Vicat-Temperatur von 416 K, einen Biege-E-Modul von $4400\ \text{N/mm}^2$, eine Kerbschlagfestigkeit von $1,4\ \text{KJ/m}^2$, eine Härte von $158\ \text{N/mm}^2$ und eine Heptanaufnahme von 9 % nach 170 Std. Lagerung bei 298 K.

Beispiel 5

80 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Ethylen-Norbornen-Kopolymers werden mit 20 Teilen Kaolin bei 520 K im Extruder homogenisiert. Die Kombination besitzt eine Vicat-Temperatur von 420 K, einen Biege-E-Modul von $4300\ \text{N/mm}^2$, eine Kerbschlagfestigkeit von $1,8\ \text{mJ/mm}^2$ und eine Härte von $138\ \text{N/mm}^2$.

Beispiel 6

20 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Ethylen-Norbornen-Kopolymers werden mit 35 Teilen Polyphenylenoxid, 15 Teilen Styrol-Butadien-Kautschuk und 30 Teilen Asbestmehl bei 525 K im Extruder homogenisiert. Die Kombination besitzt eine Vicat-Temperatur von 405 K, einen Biege-E-Modul von $3800\ \text{N/mm}^2$, eine Kerbschlagzähigkeit von $2,8\ \text{mJ/mm}^2$ und eine Härte von $130\ \text{N/mm}^2$.

Erfindungsanspruch

1. Kombinationen aus Thermoplasten und partikulären Verstärkerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von Stabilisatoren, Haftvermittlern, Vernetzern, Glasfasern, Gleitmitteln und Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen 1 bis 70 % partikuläre Verstärkerstoffe, 20 bis 99 % Ethylen-Norbornen-Kopolymer und gegebenenfalls 1 bis 60 % eines weiteren Thermoplasts und/oder 1 bis 35 % Elast enthalten.
2. Kombinationen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen als partikuläre Verstärkerstoffe anorganische partikuläre Verstärkerstoffe wie Kalziumkarbonat, Glimmer, Kaoline, Tone, Silikate, Siliziumdioxid, Metallpulver, Metalloxide, Salze, Ruß und/oder organische partikuläre Verstärkerstoffe wie Duroplastmikrokugeln, Holzmehl, Thermoplastregenerate enthalten.