

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **148037 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 5862/74

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 L 23/02**

(22) Indleveringsdag: 11 nov 1974

(41) Alm. tilgængelig: 13 maj 1975

(44) Fremlagt: 11 feb 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 12 nov 1973 HU T1217

(71) Ansøger: **TISZAI VEGYI *KOMBINAT; Leninvaros, HU.**

(72) Opfinder: **Andor *Huszar; HU, Geza *Szekely; HU, Istvan *Rusznak; HU, Lajos *Trezi; HU, Gyoergy**

***Bertalan; HU, Ilona *Zaoui; HU, Imre *Molnar; HU.**

(74) Fuldmægtig: **Plougmann & Vingtoft Patentbureau**

(54) **Pigment- og/eller fyldmiddelholdigt polyolefin-
formstof indeholdende et tensid**

DK 148037 B

Den foreliggende opfindelse angår et formstof indeholdende polyolefin, 0,5-95 vægtprocent af et pigment og/eller fyldmiddel og mindst 0,1 vægtprocent af et varmebestandigt tensid samt eventuelt andre polymerer.

- 5 Det er kendt, at uorganiske fyldmidler af mineralsk oprindelse ofte sættes til termoplastiske stoffer såsom polyolefiner, dels for at meddele dem specielle egenskaber, som kræves til bestemte anvendelsesområder, og dels af økonomiske grunde. Som fyldmidler anvendes hovedsagelig kaolin, bentonit, fældet kridt og glas- og asbestfibre.
- 10 Polyolefinens torsionsmodul, Brinell-hårdhed, torsionsstivhed, glide-elastisk modul (slide-elastic modulus), massefylde, trykstyrke, støbelighed og modstandsdygtighed mod kastning forøges til en bestemt begrænsende værdi med forøget mængde tilsat fyldmiddel. På den anden side formindskes imidlertid polyolefinernes trækstyrke, bøjestyrke, brudforlængelse og slagbøjestyrke i betydelig grad ved stigende tilsætning af fyldmiddel. Forringelsen af de fire sidstnævnte styrkeværdier viser, at fyldmidlerne har en betydelig sprødgørende virkning, hvilket skyldes, at den smeltede polymer ikke fugter partiklerne af fyldmiddel, som sædvanligvis er af hydrofil karakter.
- 15 20 Reduktionen i smelteindeks ved forøgelse af fyldmidlet viser, at de i de smeltede polymerer tilstedeværende fyldmiddelpartikler har en uheldig virkning på polymerernes bearbejdélighed (Kunststoff-Rundschau 19, 245/1972; ICI Plastics Today 40, side 7, (1971)).

- 25 Der er gjort mange forsøg på at nedsætte inkompatibiliteten mellem de polymere smelter og fyldmidler. Således er fx visse lermineraller gjort organofile under udnyttelse af deres kationbytteregenskaber, og disse organofile fyldmidler er blandet med polyolefinerne (USA patentskrift nr. 3.084.117).

- 30 Polyolefiner kan gives farvbarhed med basiske farvestoffer ved, at de blandes med organofile lermineraller (Modern Textiles 12, 22 (1971)) eller kolloid kiselsyre (tysk patentskrift nr. 1 469 818). En ulempe ved denne metode er imidlertid, at der som fyldmidler kun kan anvendes lermineraller, og forbehandlingen af disse lermineraller medfører betydelige ekstra omkostninger. På grund af forskellene i vægtfylde

opstår der yderligere vanskeligheder, når fyldmidlerne, selv efter en organofiliserende forbehandling, skal blandes med polymersmelterne i mængder på over 5 vægtprocent. I dette tilfælde bør den granulære polymer homogeniseres med en del af fyldmidlet i en indledende blandeoperation, og den yderligere mængde af fyldmidlet (overstigende 5%) kan først indføres i polymeren efter denne blandingsoperation.

En ulempe ved systemerne indeholdende fyldmidler er, at de indførte fyldmidler påvirker slutproduktets fysiske og mekaniske egenskaber, og at den mængde fyldmiddel, som kan indføres, er ret begrænset.

- 10 Det er også kendt, at polyolefiners kuldemodstandsdygtighed og
voltspændingskorrosionsegenskaber kan forbedres ved, at de blandes
med polyisobutylene (Kunststoffe 62, 610/1972/; USA patentskrift nr.
2.993.028). Bortset fra polyisobutylens høje pris har denne metode
den ulempe, at behandlingen forringer produkternes mekaniske egen-
15 skaber.

- I tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.261.316 beskrives en fremgangsmåde
til dispergering af et pigment i en polyolefin, hvor der fremstilles en
vandig dispersion af pigmentet i nærværelse af et overfladeaktivt
middel, en blanding af denne vandige dispersion, en opløsning af
20 lavmolekylære polyolefiner, en højmolekylær polyolefin og vand bringes
i kontakt med en udfældende forbindelse, som omdanner den vandop-
løselige form af det overfladeaktive middel til en polyolefin-opløselig
form, og blandingen tørres. De på denne måde vundne produkter er
pigmentmasser, som består af et i en sammensmeltet blanding af den
25 lavmolekylære polyolefin, den højmolekylære polyolefin og det olieagtige
befugtningsmiddel højdispergeret pigment. I modsætning hertil
angår opfindelsen et formstof indeholdende en krystallinsk polyolefin
sammen med ikke-krystallinsk polyolefin, hvilket formstof bibeholder
det oprindelige sammensatte polymersystems egenskaber, selv når det
30 blandes med vidt varierende mængder fyldmidler, og hvilket formstof i
bestemte henseender udviser forbedrede egenskaber.

Det er overraskende at der i et sådant formstof kan anvendes en
blanding af krystallinsk og ikke-krystallinsk polyolefin, da det på den

ene side er kendt, at krystallinske polyolefiners mekaniske egenskaber forringes i betydelig grad, når polyolefinerne blandes med fyldmidler, og på den anden side er kendt, at den krystallinske polyolefins krystallinske karakter reduceres på grund af de ikke-krystallinske polyolefiners kraftige plasticerende virkning. Når disse to materialer sættes til den krystallinske polyolefin, forringes således både dens mekaniske egenskaber og dens orienterbarhed. Det måtte derfor forventes, at formstofferne ifølge den foreliggende opfindelse også ville have sådanne forringede egenskaber. I modsætning hertil har formstofferne ifølge den foreliggende opfindelse, selv når de indeholder en væsentlig mængde pigment og/eller fyldmiddel, et fremragende smelteindeks og udmærket slag- og bøjestykke samt sejhed. Formstoffet kan orienteres og strækkes til 10-14 gange dets oprindelige længde. Desuden har formstoffet trods en stor andel af pigment og/eller fyldstof og nærværelse af ikke-krystallinske polyolefiner høj krystallinitet, hvorhos dog formstoffet også kan oparbejdes på en for amorf polymerer karakteristisk måde. Denne krystallinitet kan bevises ved hjælp af røntgendiffraktionsoptagelser. Det er endvidere overraskende, at formstoffet ifølge den foreliggende opfindelse også ved store andele af pigmenter og/eller fyldstoffer er mere elastisk og blødt end selve den krystallinske polyolefin.

Det har endog vist sig muligt at indføre store mængder fyldmidler med en hvilken som helst krystalstruktur eller hvilke som helst morfologiske egenskaber samt af en hvilken som helst polaritet i formstoffet i nærværelse af det varmebestandige tensid, uden at de ovennævnte fordelagtige egenskaber går tabt.

Opfindelsen angår således et formstof indeholdende polyolefin, 0,5-95 vægtprocent af et pigment og/eller fyldmiddel og mindst 0,1 vægtprocent af et tensid, som er varmebestandigt op til en temperatur på mindst 110°C, samt eventuelt polyamid, polystyren, polyacrylonitril eller copolymerer af styren og acrylonitril eller copolyamid i en mængde på 5-10 vægtprocent, hvilket formstof er ejendommeligt ved, at det som polyolefin indeholder 3-99 vægtprocent af en krystallinsk polyolefin og 0,4-80 vægtprocent af en ikke-krystallinsk polyolefin, hvorhos de angivne vægtprocentandele er beregnet på formstoffet. Fortrinsvis indeholder formstoffet 0,5-10 vægtprocent af tensidet.

Komponenterne blandes fortrinsvis med hinanden ved en temperatur, som ligger over den krystallinske polyolefins smelteområde, ved, at et pigment og/eller fyldmiddel samt et tensid hver for sig eller i blanding med hinanden sættes til smelten af den krystallinske og den

5 ikke-krystallinske polyolefin.

Denne fremgangsmåde kan udføres i et hvilket som helst af de sædvanlige apparaturer, som anvendes i formstofindustrien. Ved en foretrukken udførelsesform omdannes udgangsstofferne til masterbatch-granulater, som kan fortyndes med polyolefiner eller andre

10 termoplastiske polymerer i det omfang, som kræves til det specielle anvendelsesområde. Af disse stoffer, som fås efter fortynding af masterbatch-granulaterne, kan fremstilles støbte, ekstruderede, kalandrerede og andre produkter samt fibre, som alle er godt farvbare. Således fås der fx ved anvendelse af kaolin og montmorillonit

15 som additiv fibre, som kan farves med dispersionsfarvestoffer og basiske farvestoffer, medens der ved anvendelse af stivelse, cellulose eller polyvinylalkohol-additiver fås fibre, som er farvbare med reaktiv- og direktfarvestoffer.

Egenskaberne hos formstoffet ifølge opfindelsen kan varieres i overensstemmelse med de forskellige anvendelsesområders krav ved, at mængdeforholdene mellem de respektive komponenter varieres. Således kan fx trækstyrken forøges ved forøgelse af fyldmiddelmængden op til 40 vægtprocent, medens der ved anvendelse af kvartsmel i en mængde på 36 vægtprocent kan opnås optimale mekaniske egenskaber. Der kan

20 også fremstilles støbte produkter ved tilsætning af 82 vægtprocent af et keramisk dielektrisk pulver bestående af aluminiumoxid, bariumcarbonat og titandioxid til den smeltede polymer, og disse støbte produkter kan anvendes uden eller efter varmebehandling.

Som krystallinsk polyolefin kan overvejende anvendes polyethylen eller isotaktisk polypropylen, medens der som ikke-krystallinsk polyolefin

30 fortrinsvis kan anvendes polyisobutylen.

De pigmenter, som egner sig til produkterne ifølge den foreliggende opfindelse, er fx rutil titandioxid, zinkoxid, phthalocyaninblåt, phthalocyaningrønt og cadmiumsulfid.

Blandt de fyldmidler, som kan blandes med det smeltede polymersystem, kan fx nævnes kaolin, talkum, bentonit, zinkoxid, aluminiumoxid, keramisk dielektrisk pulver, kvartsmel, pulveriseret aluminium, grafitpulver, glasfibre, asbest, cementpulver, kiselsyre, kolloid
5 kiselsyre, fældet kridt, savsmuld og bitumen.

Som polymere additiver kan anvendes sådanne polymerer som polystyren, polyamid, polyacrylonitril, styren-acrylonitril-copolymerer og copolyamider.

Afhængigt af anvendelsesområdet og -betingelserne samt af arten af
10 polyolefinen og de andre polymerer og af de anvendte pigmenter og fyldmidler kan der anvendes ikke-ioniske, kationiske og anioniske tensider.

Som ikke-ioniske tensider kan der først og fremmest anvendes alkylpolyglycoletheracetater, fedtsyrer, polyethylenglycolestere, phenol-polyglycolethere, fedtalkohol-polyglycolethere, alkylphenol-polyethere samt
15 kondensater af fedtsyre-polyaminer med fedtalkoholer indeholdende mindst tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (diethylen-triamider af fedtsyrer).

Som kationiske tensider kan fx anvendes cetylpyridiniumsalte, cetyltrimethylammoniumbromid, dilauryldimethylammoniumbromid, stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid og kationaktive emulsioner af sæbe og
20 fedt ("fat-liquors").

Blandt de anioniske tensider, som kan anvendes til opfindelsens formål, kan som eksempler nævnes p-toluensulfonsyre, natriumdodecylbenzensulfonat, alkylarylsulfonater, aliphatiske estersulfater,
25 natriumalkylsulfonater, sulfonerede alkyl-naphthylethere og natrium-salte af sulfonerede mineralolier.

De sammensatte formstoffer ifølge opfindelsen kan anvendes på de mest forskelligartede områder. De kan således fx omdannes til støbelegemer til anvendelse i pumper og blandere, ventilatorblade, sikringsholdere, rør, komponenter til belysningssystemer, elektriske
30

isolationsmaterialer, møbelkomponenter, komponenter til telekommunikation, som kan anvendes ved høje frekvenser, folier og fibrillerede folier og garner, etc., hvilke produkter kan fremstilles ved sædvanlige presse-, støbe-, trykstøbe- eller ekstrusionsoperationer.

- 5 Hovedfordelene ved formstofferne ifølge opfindelsen er følgende:
- a) Produktets brudforlængelse forringes ikke på trods af det høje indhold af fyldmiddel, og endvidere forøges trækstyrken op til et fyldmiddelindhold på ca. 40 vægtprocent;
 - b) produktet er orienterbart selv om det indeholder fyldmiddel;
 - 10 c) der kan fremstilles formstoffer, som er meget mere fleksible end de som udgangsmaterialer anvendte krystallinske polyolefiner;
 - d) der kan anvendes et fyldmiddel af en vilkårlig polaritet;
 - e) formstoffets bearbejdelse, fx støbelighed, ændres ikke i forhold til udgangspolyolefinen;
 - 15 f) den senere farvbarhed af polyolefinudgangsmaterialet kan forbedres;
 - g) kompatibiliteten af de polymerer, som oprindeligt er inkompatible med polyolefiner, kan forbedres;
 - h) produkterne kan anvendes med godt resultat ved temperaturer, 20 som ligger langt over de højeste anvendelsestemperaturer for normalt PVC, selv under konstant belastning;
 - i) produktet er stødsikkert og i modsætning til det meget kostbare stødsikre PVC og stødsikkert polystyren, bibeholder det sine 25 gunstige mekaniske egenskaber i et praktisk taget ubegrænset tidsrum.
 - j) produktet er stødsikkert og i modsætning til det meget kostbare stødsikre PVC og stødsikkert polystyren, bibeholder det sine gunstige mekaniske egenskaber i et praktisk taget ubegrænset tidsrum.

Opfindelsen belyses nærmere ved følgende eksempler.

I eksemplerne betegner udtrykket "HLB-værdi" i sammenhæng med tensiderne deres grad af evne til at dispergeres i vand; HLB-værdien for et tensid, som giver en klar opløsning i vand, er 13, og HLB-værdien for et tensid, som overhovedet ikke kan dispergeres i vand, er 1 (Griffin, V.C. Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, 28, 466 (1956)).

EKSEMPEL 1

- En mastercharge fremstilles ud fra 11 vægtprocent krystallinsk polypropylen (smelteindeks 2,5, målt ved 230°C under en belastning på 2,16 kg), 3 vægtprocent polyisobutylene (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^4), 9 vægtprocent polyisobutylene (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^6$), 3 vægtprocent af et tensid på basis af fedtsyrepolyamin (HLB-værdi = 1), 3 vægtprocent af et tensid på basis af en oxyetheret laurylalkohol indeholdende gennemsnitlig 3 ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi = 10) og 71 vægtprocent siliciumdioxid (partikelstørrelse: 0,3-100µm) på en blander af Banbury-typen med en blandetid på 11 minutter under anvendelse af følgende blandeparametre: omrørerens omdrejningshastighed: 105 omdrejninger pr. minut; påført gennemblæsningstryk: 4,3 atmosfærer, spænding: 5,5 atmosfærer. Det disperse formstofs rheologiske opførsel i blanderen viser en væsentlig tensid-aktivitet, da strømoptagelsen ved omrøringen på trods af den høje andel af fyldmiddel til at begynde med kun er 2 A, hvilken værdi stiger til 4 A som funktion af omrøringstiden og til slut falder til 3 A ved omrøringens afslutning. For polypropylen er strømforbruget ved omrøringen under identiske omrøringsbetingelser henholdsvis 7 A, 10 A og 3 A. Denne ca. 70%'s reduktion i begyndelsesstrømforbruget viser den rheologisk gunstige tensidvirkning, som manifesterer sig i det smeltede formstof.
- Den på denne måde fremstillede mastercharge fortyndes med polypropylen i forhold på henholdsvis 1:1, 1:2 og 1:3 i en støbemaskine af Battenfeld-typen ved en temperatur på 180-200°C og støbte og pres-

sede genstande fremstilles af de fortyndede blandinger. Trækstyrken af det produkt, der fremstilles ud fra blandingen med et fortyndingsforhold på 1:3 (dvs. 18% siliciumdioxid), er 253 kg/cm^2 , medens trækstyrken af det produkt, der fremstilles ud fra blandingen med et
5 fortyndingsforhold på 1:1 (dvs. indeholdende 36 vægtprocent fyldmiddel), er 333 kg/cm^2 og således overgår trækstyrken af rent polypropylen (320 kg/cm^2).

De blandinger, som er fortyndet med polypropylen i de ovenfor angivne forhold, er orienterbare. Strækningen udføres i et Instron-aparat ved 140°C med en fikseringslængde på 2,5 cm og en deformationshastighed på 2 cm/minut. Det måtte forventes at prøverne på grund af tilstedeværelsen af fyldmidlet kun kunne strækkes til en vis grænse (ca. 20-30%). Det viser sig imidlertid, at flydegrænseværdierne, bestemt på grundlag af stræknings-forlængelses-kurverne, er
15 formindsket med 70-80% i sammenligning med de tilsvarende værdier for det rene polypropylen, på trods af indholdet af fyldmiddel; det rene polypropylens flydegrænse er 160 kg/cm^2 , medens flydegrænsen for de på den ovenfor angivne måde fortyndede disperse formstoffer er henholdsvis 38, 26 og 30 kg/cm^2 , angivet i rækkefølge for aftagende indhold af fyldmiddel.
20

Styrkeundersøgelserne af de med et strækningsforhold på 1:8 fremstillede prøver giver resultater med samme tendens som for de ikke-orienterede prøver. For prøver indeholdende 36 vægtprocent siliciumdioxid er bøjningsarbejdet $116 \text{ g} \times \text{cm}$, og den elastiske regenereringsevne er 89%, medens de samme værdier for rent polypropylen er
25 henholdsvis $102 \text{ g} \times \text{cm}$ og 85%.

Disse resultater står i modsætning til de fra litteraturen kendte data, i henhold til hvilke polyolefiners styrke formindskes og deres stivhed forøges med tiltagende mængder af tilsat fyldmiddel.

30 Isoleringsmodstanden for det på denne måde fremstillede sammensatte disperse system indeholdende 36 vægtprocent siliciumdioxid, målt ved henholdsvis 100, 200 og 1000 V, er identisk (dvs. 10^{13} Ohm.cm) med modstanden af polypropylen (10^{13} Ohm.cm), medens modstanden af

det disperse system indeholdende 18 vægtprocent siliciumdioxid er højere end polypropylen, nemlig $>10^{13}$ Ohm.cm).

- 5 Tabsfaktorerne (tg δ) målt ved 1 MHz og 1 KHz er hver gang identiske med værdierne for det rene polypropylen ($5-7 \times 10^{-4}$ ved 1 MHz, 0 ved 1 KHz). Den dielektriske konstant af blandingen indeholdende 18 vægtprocent siliciumdioxid er den samme (9), medens konstanten af blandingen indeholdende 36% siliciumdioxid er højere (11,3) end konstanten af det rene polypropylen (9,5). (De dielektriske konstanter er målt ved 1 KHz). Disse stoffer kan derfor anvendes med gode
- 10 resultater som isolatorer. Til sammenligning skal det nævnes, at isoleringsmodstanden af den kommercielle porcelænsisolator er 10^{12} Ohm.cm, og dens tabfaktor er 10^{-2} , medens den dielektriske konstant er 6-7, målt under identiske betingelser.

EKSEMPEL 2

- 15 Der fremstilles en homogen blanding ud fra 42 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 48 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^6$), 5 vægtprocent af et tensid på basis af oxyetheret laurylalkohol indeholdende gennemsnitlig tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi: 10) og 5 vægtprocent kolloid kiselsyre
- 20 (specifikt overfladeareal: $175 \text{ m}^2/\text{g}$, gennemsnitlig partikelstørrelse: $10-40 \text{ }\mu\text{m}$, rumvægt: 40 g/liter) i en Banbury-blander ved en temperatur på $140-158^\circ\text{C}$ med en omrøringstid på 11 minutter og med følgende blandeparametre: omrørerhastighed: 100 omdrejninger pr. minut, påført gennemblæsningstryk: 4,3 atmosfærer, spænding: 5,5
- 25 atmosfærer. Systemets strømforbrug ved omrøring er henholdsvis 2 A, 4 A og 3 A, til sammenligning med værdierne 7 A, 10 A og 3 A, målt for polypropylen under identiske omrøringsbetingelser.

Den fremstillede mastercharge bearbejdes og undersøges som beskrevet i eksempel 1.

- 30 Svarende til de i eksempel 1 angivne resultater opnås der for materialet med de højeste indhold af fyldmiddel, tensid og polyisobutylen

styrkeegenskaber, som er i det væsentlige identiske med egenskaberne af polypropylen, både i orienteret og ikke-orienteret tilstand. Trækstyrkerne af de ikke-orienterede og orienterede formstoffer fremstillet med en fortynding på 1:1 af masterchargen er henholdsvis 5 330 kg/cm² og 3745 kg/cm² (sidstnævnte værdi er bestemt i strækretningen ved et strækforhold på 1:8). De tilsvarende værdier for rent polypropylen er henholdsvis 320 og 3840 kg/cm². Også i dette tilfælde er de på grundlag af stræknings-forlængelseskurverne bestemte flydegrænseværdier kraftigt reduceret (med ca. 80%) i sammenligning med værdierne for polypropylen for alle de tre fortyndinger. 10

Det formstof, som er fremstillet med et fortyndingsforhold på 1:1, er væsentlig mere fleksibelt og har væsentlig bedre fleksibel regenereringsevne end rent polypropylen. Bøjningsarbejdet er nedsat til 85 g 15 x cm i sammenligning med den for rent polypropylen målte værdi på 102 g x cm, og den fleksible regenereringsevne er 92%, sammenlignet med den for rent polypropylen målte værdi 85%.

I intet af tilfældene er de elektriske isoleringsegenskaber ringere end for rent polypropylen. For blandinger med et fortyndingsforhold på 20 henholdsvis 1:1 og 1:3 er isoleringsmodstanden den samme, medens denne værdi for blandinger med et fortyndingsforhold på 1:2 er større end værdien for rent polypropylen (henholdsvis 10¹³ Ohm.cm og >1,3x10¹³ Ohm.cm). Tabsfaktoren (tg δ) er den samme som for rent polypropylen (5-6x10⁻⁴ ved 1 MHz og 0 ved 1 KHz). Den dielektriske konstant er lavere end for rent polypropylen for alle de tre 25 fortyndede formstoffer.

Fibre fremstillet af de fortyndede formstoffer ved orienteringsfiberfremstilling er godt farvbare med dispersionsfarvestoffer og basiske farvestoffer.

30 EKSEMPEL 3

En blanding bestående af 90 vægtdele kvartsmel, 10 vægtdele krystallinsk polypropylen og 10 vægtdele polyisobutylen (gennem-

snitlig molekylvægt $1,5 \times 10^5$) omrøres i 6 minutter i en blander af Banbury-typen. Blandingsparametrene er de samme som de i eksempel 1 angivne. Af disse stoffer kan ikke fremstilles noget formstof; de enkelte komponenter er ikke-blandbare med hinanden.

- 5 Ved tilsætning af 0,5 vægt del af et alkylarylsulfonat (anionisk tensid) med en HLB-værdi på 2 til blandingen begynder homogeniseringsprocessen, polypropylenet smelter, og fyldmidlet dispergeres i denne smelte. Der fås således et formstof ud fra de fire komponenter. Strømforbruget ved omrøringen er til at begynde med 2 A, hvorpå det
10 forøges til 3 A og til slut igen går ned til 2 A.

Når dette produkt varmebehandles ved 1500°C , fås et dielektrikum, som kan anvendes ved høje frekvenser.

EKSEMPEL 4

- Der gås frem i det væsentlige som beskrevet i eksempel 3 med den
15 forskel, at dispersionsprocessen startes med 1 vægt del af et kationisk tensid på basis af en fedtsyreblanding og med en HLB-værdi på 9. Strømforbruget ved omrøringen er til at begynde med 2 A, hvorpå det forøges til 3 A og til slut igen går ned til 2 A.

- Det fremstillede produkts egenskaber er de samme som egenskaberne
20 af det i eksempel 3 fremstillede produkt.

EKSEMPEL 5

- En blanding bestående af 90 vægt dele keramisk dielektrisk pulver (5 vægtprocent BaCO_3 , 83 vægtprocent talkum og 12 vægtprocent ler; partikelstørrelse: $0,3\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$), 10 vægt dele krystallinsk polypropylen
25 og 10 vægt dele polyisobutylene (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^5$) blandes på samme måde som beskrevet i eksempel 3, men systemet kan ikke homogeniseres.

Dispersionsprocessen kan startes med en blanding af 1,5 vægtdele af et acrylarylsulfonat (anionisk tensid, HLB-værdi 2) og 2 vægtdele af en fedtsyrepolyglycolester (ikke-ionisk tensid, HLB-værdi 9), og på denne måde fremstilles et formstof.

- 5 Det fremstillede produkt er godt støbeligt og ekstruderbart.

EKSEMPEL 6

- En blanding bestående af 74,16 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 20 vægtprocent kaolin (partikelstørrelse 0,3-300 μm), 1,46 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^4), 1,46 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^5$), 1,46 vægtprocent af en fedtalkohol indeholdende tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi: 10) og 1,46 vægtprocent af et ikke-ionisk tensid på basis af fedtsyre-polyamin (HLB-værdi 1) homogeniseres ved 180-200°C i en støbemaskine af Battenfeld-typen. Der fremstilles ark af det resulterende formstof i en etagepresse ved en temperatur på 170°C og et tryk på 120 kg/cm². Prøver med længde 25 mm og bredde 4 mm udskæres af disse ark, og disse prøvers styrkeegenskaber undersøges, både i orienteret og i ikke-orienteret tilstand. Strækningen udføres som beskrevet i eksempel 1. I ikke-orienteret tilstand er trækstyrken 336 kg/cm², og brudforlængelsen er 15,3%, medens de tilsvarende værdier i orienteret tilstand er henholdsvis 2885 kg/cm² og 28,25%. Det ikke-orienterede polypropylen har en trækstyrke på 320 kg/cm² og en brudforlængelse på 10%, medens de tilsvarende værdier for det orienterede polypropylen er henholdsvis 3840 kg/cm² og 12,5%.

EKSEMPEL 7

- En blanding bestående af 98,5 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 0,5 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^4), 0,5 vægtprocent laurylalkohol indeholdende tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi 9) og 0,5 vægtprocent siliciumdioxid (parti-

kelstørrelse 0,3-300 μm) homogeniseres som beskrevet i eksempel 1. Strømforbruget ved omrøring er henholdsvis 2,4 A, 4 A og 3 A, som funktion af omrøringstiden.

- 5 Der fremstilles ark af det resulterende formstof, og de vundne arks mekaniske egenskaber undersøges. Trækstyrken er den samme som for polypropylen, medens brudforlængelsen forøges meget kraftigt (fra 11% til 32%).

EKSEMPEL 8

- 10 En blanding bestående af 73 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 12,5 vægtprocent højtrykspolyethylen, 12,5 vægtprocents lavtrykspolyethylen, 0,5 vægtprocent laurylalkohol indeholdende tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi 10), 0,5 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^4) og 1 vægtprocent siliciumdioxid (partikelstørrelse 0,3-300 μm) homogeniseres på samme måde som
15 beskrevet i eksempel 1. Undersøgelserne foretages som angivet i eksempel 7. Det vundne formstofs trækstyrke er identisk med polypropylens trækstyrke, medens brudforlængelsen forøges meget kraftigt (fra 11% til 30%).

EKSEMPEL 9

- 20 En blanding bestående af 4 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 11 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^5$), 3 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^6$) 0,5 vægtprocent laurylalkohol indeholdende tre ethylenoxidgrupper pr. molekyle (HLB-værdi 10), 0,5 vægtprocent fedtsyre-polyamin (HLB-værdi 2) og 81 vægtprocent af et keramisk dielektrisk pulver (5
25 vægtprocent bariumcarbonat, 83 vægtprocent talkum og 12 vægtprocent ler) homogeniseres som beskrevet i eksempel 1. Strømforbruget ved omrøring er henholdsvis 1 A, 2 A og 2 A, som funktion af omrøringstiden.

Der fås et godt støbeligt og ekstruderbart formstof.

EKSEMPEL 10

En mastercharge fremstilles ud fra 10 vægtprocent ataktisk polypropylen, 49 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 40 vægtprocent varmebehandlet porcelænstalkum og 1 vægtprocent nonylphenolpolyglycol-ether (ikke-ionisk tensid) på den i eksempel 1 beskrevne måde. Den vundne mastercharge fortyndes med polypropylen i et forhold på 1:1 som beskrevet i eksempel 1, og der fremstilles støbte og pressede genstande af den fortyndede blanding. De vundne produkters trækstyrke er 323 kg/cm², og deres brudforlængelse er 76,1%.

EKSEMPEL 11

Der fremstilles en mastercharge ud fra 49 vægtprocent krystallinsk polybuten-1, 10 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^3), 40 vægtprocent varmebehandlet porcelænstalkum og 1 vægtprocent ammoniumbutylnaphthalensulfonat (anionisk tensid) på samme måde som beskrevet i eksempel 1, men ved en blandetemperatur på 140°C. Den vundne mastercharge fortyndes med polypropylen i et forhold på 1:1 på samme måde som beskrevet i eksempel 1. Støbte og pressede genstande fremstilles af den fortyndede blanding. De vundne produkters trækstyrke er 330 kg/cm², og deres brudforlængelse er 60%.

EKSEMPEL 12

Et formstof fremstilles ud fra 40 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 10 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt 3×10^3), 4 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^4$), 7 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^6$), 28 vægtprocent porcelænstalkum, 10 vægtprocent polyamid (et copolymerisationsprodukt af caprolactam og lauryllactam, som smelter i området 130-140°C) og 1 vægtprocent kationisk tensid (for-

- miatsalt af triethanolamin etherificeret med en C_{16} -fedtsyre) på samme måde som beskrevet i eksempel 1. Fibrillerede fibre fremstilles ud fra dette formstof under følgende parametre: Ekstrusionstemperatur: henholdsvis 180, 210 og 220°C, strækningstemperatur: 100°C, strækningsforhold: 1:10. fibrilleringsvalsens hastighed: 400 omdrejninger pr. minut. Den fibrillerede fibers bøjningsarbejde er 1,1 g x cm/100 den., og den elastiske regenereringsvinkel er 55° i det 0. minut og 110° i det 15. minut, til sammenligning med bøjningsarbejdet på 1,38 g x cm/1000 den. og vinklerne 42,7° og 89,0° for polypropylen.
- 5 Der kan således fremstilles en meget blødere og mere elastisk fiber af formstoffet ifølge opfindelsen end af polypropylen.
- 10

EKSEMPEL 13

- Et formstof fremstilles ud fra 54 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 5 vægtprocent styren-acrylonitril-copolymer, 10 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $3,8 \times 10^5$), 30 vægtprocent α -Fe₂O₃ og 1 vægtprocent polyethylenoxid-sorbitanfedtsyreester (ikke-ionisk tensid) på samme måde som beskrevet i eksempel 6. Den vundne blanding behandles som beskrevet i eksempel 6. De resulterende produkters trækstyrke er 300 kg/cm², og deres brudforlængelse er 30%.
- 15
- 20

EKSEMPEL 14

- En blanding bestående af 35 vægtprocent aluminiumpulver, 54 vægtprocent krystallinsk polypropylen (smelteindeks 9 g/10 minutter), 10 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^6$) og 1 vægtprocent sulfateret laurylalkohol (anionisk tensid) homogeniseres i en valsemølle ved 200°C med en blandetid på 10 minutter, og det resulterende formstof presses til ark i løbet af 3 minutter ved 200°C med et tryk på 100 kg/cm². De resulterende arks trækstyrke er 300 kg/cm², og deres brudforlængelse er 410%. Systemet er ledende ved 20 V og 800 Hz, og polypropylens elektriske ledningsevne er således forbedret i formstoffet ifølge opfindelsen.
- 25
- 30

EKSEMPEL 15

En mastercharge fremstilles ud fra 60 vægtprocent bentonit, 10 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $3,8 \times 10^5$), 29 vægtprocent krystallinsk polypropylen (smelteindeks 9 g/10 minutter) og 1
5 vægtprocent kationaktiv "fat liquor" (emulsion af sæbe og fedt) (kationisk tensid) som beskrevet i eksempel 1. Den resulterende mastercharge fortyndes med polypropylen i et forhold på 1:2 som beskrevet i eksempel 1, og af den fortyndede blanding fremstilles en folie med tykkelse 50 μm . Foliens trækstyrke er identisk med trækstyrken af en
10 folie fremstillet af polypropylen.

EKSEMPEL 16

En mastercharge fremstilles ud fra 32,3 vægtprocent krystallinsk polypropylen, 55 vægtprocent rutil titandioxid og 2 vægtprocent laurylpyridiniumsulfat (kationisk tensid) samt 10,7 vægtprocent polyisobutylen (gennemsnitlig molekylvægt $1,5 \times 10^4$) på samme måde som
15 beskrevet i eksempel 1. Den resulterende mastercharge fortyndes med polypropylen i forholdet 1:1 på samme måde som beskrevet i eksempel 1, og af den fortyndede blanding fremstilles støbte og pressede genstande. Der fås produkter med samme styrke som polypropylen,
20 men med en brudforlængelse på 35%.

Rødt eller gult jernoxid kan også anvendes som pigment i stedet for rutil titandioxid i den ovenfor beskrevne blanding. Styrkeegenskaberne hos de med disse jernoxidpigmenter fremstillede produkter er de samme som de ovenfor angivne.

25 PATENTKRAV

1. Formstof indeholdende polyolefin, 0,5-95 vægtprocent af et pigment og/eller fyldmiddel og mindst 0,1 vægtprocent af et tensid, som er varmebestandigt op til en temperatur på mindst 110°C, samt eventuelt polyamid, polystyren, polyacrylonitril eller copolymerer af styren og
30 acrylonitril eller copolyamid i en mængde på 5-10 vægtprocent,

k e n d e t e g n e t ved, at det som polyolefin indeholder 3-99 vægtprocent af en krystallinsk polyolefin og 0,4-80 vægtprocent af en ikke-krystallinsk polyolefin, hvorhos de angivne vægtprocentandele er beregnet på formstoffet.

- 5 2. Formstof ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,5-10 vægtprocent af tensidet.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2049501
DE fremlæggesesskrift nr. 1261316.