



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **265 409 A1**
 4(51) C 08 J 5/06
 C 08 K 7/02
 B 32 B 17/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 307 748 3 (22) 08.10.87 (44) 01.03.89

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Wicke, Günter; Heitmann, Peter; Bucher, Wolf; Böhme, Stephan, Dipl.-Ing.; Mielke, Michael, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verstärkter Plast**

(55) Plast, Faserverstärkung, Thermoplast, Duroplast, Glasfasern, Epoxidharz, Faseroberfläche, Leiterplatten
 (57) Die Erfindung betrifft Thermoplaste oder Duroplaste, die als faserförmiges Verstärkungsmaterial Glasfasern enthalten. Mit dem verwendeten Fasermaterial können Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze und Polyamide verstärkt werden. Als Fasermaterial werden in den Plast mit Epoxidharz beschichtete Glasfasern eingearbeitet, deren Harzanteil ausgehärtet ist. Eine Oberflächenbehandlung der Glasfasern erübrigt sich. Als Glasfasern eignen sich mit Vorteil gemahlene Leiterplatten.

Patentansprüche:

1. Verstärkter Plast, der ein Thermoplast oder Duroplast ist und neben dem Plast faserförmige Verstärkungsmittel und gegebenenfalls andere Füllstoffe enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Thermoplast oder der Duroplast als faserförmiges Verstärkungsmittel mit Epoxidharz beschichtete Glasfasern enthält, deren Harzanteil ausgehärtet ist.
2. Verstärkter Plast nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieser als beschichtete Glasfasern gemahlenes mit Glasfasern gefülltes Epoxidharz enthält.
3. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beschichteten Glasfasern ein gemahlenes Leiterplattenmaterial, das aus Epoxidharz-Glasfaser-Verbunden bestand, sind.
4. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieser ein Epoxidharz, ein Härtungsmittel und ein gemahlenes Leiterplattenmaterial, das aus Epoxidharzglasfaserverbunden bestand, enthält.
5. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Plast ein Epoxid-Gießharz mit einem Epoxidgruppengehalt von 170 bis 550 g/Mol, ein an sich bekanntes Härtungsmittel, gegebenenfalls weitere Modifizierungsmittel sowie ein gemahlenes Leiterplattenmaterial enthält.
6. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Plast ein Epoxid-Klebharz mit einem Epoxidgruppengehalt von 170 bis 550 g/Mol, als Härtungsmittel ein Polyamin und gegebenenfalls weitere Modifizierungsmittel sowie ein gemahlenes Leiterplattenmaterial enthält.
7. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Plast eine Epoxidharz-Spritzpreßmasse mit einem Epoxidgruppengehalt von 500 bis 1000 ist, die das Härtungsmittel vorzugsweise präkondensiert enthält, die ein gemahlenes Leiterplattenmaterial sowie gegebenenfalls weitere Modifizierungsmittel enthält.
8. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieser ein mittelreaktives ungesättigtes Polyesterharz, versetzt mit einem Vernetzungsmittel und weiteren bekannten Füllstoffen, sowie ein gemahlenes Leiterplattenmaterial enthält.
9. Verstärkter Plast nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Plast ein Polyamid ist und neben bekannten Füllstoffen ein gemahlenes Leiterplattenmaterial enthält.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft verstärkte Plaste, die Glasfasern als Verstärkungsmaterial in Thermo- oder Duroplasten enthalten, wobei diese zu Gieß-, Kleb- und Beschichtungsmassen oder zu Spritzpreßmassen modifiziert werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Glasfasern zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Plasten in Form von Rovings, Matten, Geweben, Faserstapeln oder Kurzfasern eingesetzt werden. Alle diese Verfahren setzen als Verstärkungsmaterial mit Schlichte behaftete frische Glasfasern ein, was zu einer besseren Adhäsion des Thermo- bzw. Duroplasten an der Faser führt. Als Schlichte für Glasfasern werden vorwiegend Silane und daraus resultierende Modifizierungen eingesetzt. So beschreiben DD 120 005 und DD 147 771 Verfahren zur Verbesserung der Grenzflächenbehaffung von anorganischen Faserstoffen durch Vorbehandlung der Gewebematrix bzw. von Flächengebilden mit Silan und Epoxidharz-Dispersionen.

Nach DD 129 548 werden durch Einsatz modifizierter Silanhaftvermittler höhere mechanische Festigkeiten auf Glasfasern, -kugeln usw. erreicht.

Alle diese Verfahren zielen darauf ab, durch Aufbringen eines Silanhaftmittels bzw. von wäßrigen Modifizierungen aus Epoxid- oder Polyesterharz die Grenzflächeneigenschaften zwischen Glasfaser und dem Thermo- oder Duroplast (z. B. Epoxidharz, Melaminharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz) zu erhöhen. Dabei wird immer von einer oberflächenreinen Glasfaser ausgegangen, die nach dem Schlichteauftrag als Verstärkungsmaterial in den bekannten Verarbeitungsformen für die genannten Thermo- oder Duroplaste eingesetzt wird.

Es ist ebenfalls bekannt, wie in DD 125 979 beschrieben, vernetzte ungesättigte Polyester- oder Epoxidharzabfälle zerkleinert einem vernetzungsfähigen ungesättigten Polyester oder Epoxidharz als Füllstoffe zuzusetzen. Dabei handelt es sich um dem Bindemittel art eigene Materialien, wobei die durch den Zerkleinerungsprozeß entstehenden Polymerbruchstücke und teilweise nicht vernetzte Polymere durch echte chemische Bindung in den Trägerpolymerenverband eingelagert werden.

Nach DD 214 621 werden Polyester-Füllstoff-Gemische, welche bei der Prepregherstellung als Abfallstoffe anfallen, in Lösungsmittel gelöst, und die festen bereits angehörteten Bestandteile abgeschieden, getrocknet und im Mischer oder Knetter mit einem Polyester-Monomeren-Gemisch verarbeitet.

Alle auf diese Art aufgearbeiteten Harzabfälle in zerkleinerter Form werden ausschließlich als Füllstoffe mit reaktionsfähigen Duroplastbindemittelsystemen oder Thermoplasten vermischt, ohne daß neue bessere Eigenschaften am Formstoff erzielt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Festigkeiten an Thermo- und Duroplasten ein Verstärkungsmaterial einzusetzen, das sowohl für Klebstoffgemische, Gießharzgemische, Spritzpreßmassen und Thermoplastgranulate verwendet werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, als Verstärkungsmaterial für Thermo- und Duroplaste ein faserförmiges Material zu verwenden, das keine zusätzliche Oberflächenbehandlung benötigt. Das Verstärkungsmaterial soll bei Temperaturen zwischen 20°C bis 200°C den Bindemittelkomponenten auf Thermo- oder Duroplastbasis durch Mischen in Rührgefäßen, Knetern oder im Extruder zugesetzt werden. Unter Zusatz von Vernetzern, Härtungsmitteln und bekannten Füllstoffen bei Duroplasten bzw. nach Abkühlung von granulierten oder verformten Thermoplasten soll der Werkstoff wesentlich verbesserte Adhäsionseigenschaften, höhere Festigkeiten und ein günstigeres dynamisches Verhalten unter Belastung auch bei höheren Temperaturen aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Thermo- oder Duroplaste als faserförmiges Verstärkungsmittel mit Epoxidharz beschichtete Glasfasern enthalten, deren Harzanteil bereits ausgehärtet ist.

Zweckmäßig verwendet man gemahlenes mit Glasfasern gefülltes Epoxidharz. Als gut geeignet hat sich gemahlenes Leiterplattenmaterial erwiesen, das aus Epoxidharz-Glasfaser-Verbunden bestand.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Verstärkungsmaterial eignet sich insbesondere zur Verstärkung von Epoxidharz, wenn es diesem vor der Verarbeitung mit einem Härtungsmittel zugesetzt wird. Zur Verstärkung eignen sich vorzugsweise Epoxid-Gießharze mit einem Epoxidgruppengehalt von 170 bis 550 g/Mol, Epoxid-Klebstoffe mit einem Epoxidgruppengehalt von 170 bis 550 g/Mol, wobei sich Polyamin als Härtungsmittel eignet, Epoxidharz-Spritzpreßmassen mit einem Epoxidgruppengehalt von 500 bis 1000, die das Härtungsmittel vorzugsweise präkondensiert enthalten.

Man kann als Duroplast weiterhin ungesättigte Polyesterharze einsetzen, die ein Vernetzungsmittel neben dem Fasermaterial enthalten.

Das faserförmige Verstärkungsmittel kann auch zur Verstärkung von Polyamiden eingesetzt werden, die Thermoplaste sind. In allen Fällen können den Plasten außerdem bekannte Füllstoffe zugesetzt werden.

Gegenüber reinen zerkleinerten Glasfasern erfolgt bei dem erfindungsgemäß verwendeten Material aufgrund des an den Fasern noch haftenden ausgehärteten Epoxidharzes in unterschiedlicher Menge und durch die vorliegende zerklüftete Oberfläche eine deutlich verbesserte Adhäsion der Bindemittel. Gleichzeitig ergeben sich daraus deutlich verbesserte Formstoffeigenschaften sowie eine Verbesserung des dynamischen Langzeitverhaltens an pulsierend beanspruchten Verguß- und Klebstoffen.

Zur Verbesserung der genannten Eigenschaften wird zerkleinertes Glasfaserleiterplattenabfallmaterial in der Abmessung 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 mm Länge in Mengen von 1 bis 50 g pro 100 g Duro- oder Thermoplast zugesetzt. Dabei liegt der Zusatz bei Klebstoffen bei vorzugsweise 2 bis 10 g pro 100 g Klebstoff, bei Gießharzmischungen vorzugsweise bei 5 bis 15 g pro 100 g Gießharz, bei Spritzpreßmassen vorzugsweise bei 10 bis 15 g pro 100 g Bindemittelgemisch, bei Thermoplasten vorzugsweise bei 30 bis 45 g pro 100 g Thermoplast. Der Glasfaseranteil des Leiterplattenmaterials beträgt 50 bis 70%.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 g Bisphenol-A-Epoxidharzes mit einem Epoxidgruppengehalt von 220 werden mit 20 g Schlammkreide und 8 g zerkleinerten Leiterplattenabfallmaterials, das 58% Glasfaseranteil mit einer Faserlänge von 0,2 bis 0,8 mm enthält, in einem Mischer gemischt.

100 g dieser Masse werden mit 10 g Dipropylentriamin gemischt, auf zu verklebende Fügeteile aufgebracht, gefügt und 24 Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. bei 90°C gehärtet. Es ergeben sich folgende Zugseherfestigkeiten (N/mm²):

Erfindungsgemäßes Beispiel	Vergleichswert nach Stand der Technik
29	18

Beispiel 2

50 g eines Bisphenol-A-Epoxidharzes mit einem Epoxidgruppengehalt von 185 werden mit 43 g Quarzmehl (fein), 5 g zerkleinerten Leiterplattenabfallmaterials mit einem Glasfaseranteil von 65%, einer Faserlänge von 0,1 bis 0,9 mm und 2 g Thixotropiemittel (hochdisperse Kieselsäure) in einem Mischer gemischt. 100 g der homogenisierten Masse werden mit 8 g Diethylentriamin gemischt. Die gießfähige Mischung kann sowohl in Formen vergossen oder auch auf Beton, Estrich, Holz, Mauerwerk zur Unterfütterung von Maschinen, Maschinenbetten oder zwischen Maschinentisch und -fuß, die besonderen starken dynamischen Belastungen bis zu 90°C ausgesetzt sind, verwendet werden. Die Härtung erfolgt bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 8 Tagen.

Das ausgehärtete Material zeichnet sich durch hohe Härte und gutes Stauchverhalten aus.

Stauchungsmessung mm Belastungsdauer	Erfindungsgemäß	Vergleich nach Stand der Technik
0,1 h	0,108	0,164
96 h	0,117	0,367
1 008 h	0,133	0,573

Beispiel 3

100g eines mittelreaktiven ungesättigten Polyesterharzes werden mit 2% Cyclohexanonperoxidpaste und 2% Kobaltbeschleuniger versetzt und mit 800g Quarzsand der Korngröße 1 bis 1,5mm sowie 200g Quarzmehl (fein) und 10g zerkleinerten Leiterplattenabfallmaterials mit einem Glasfaseranteil von 58% mit einer Faserlänge von 0,2 bis 0,8mm vermengt. Die spachtelfähige Masse wird auf vorbereitete Beton- oder Estrichflächen aufgebracht und verteilt. Der in einer Dicke von 5 bis 8mm aufgebrachte Belag zeigt eine hohe Druck- und Biegefestigkeit.

	Erfindungsgemäß	Vergleich nach Stand der Technik
Druckfestigkeit N/mm ²	130	95
Biegefestigkeit N/mm ²	35	17,5