



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115158** (13) **C2**

(51) МПК (2017.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2015 07125	(72) Винахідник(и):	Крубер Дірк (DE), Клава Міхаель (DE), Хільгерс Торстен (DE), Сцилувейт Роберт (DE)
(22) Дата подання заявки:	18.12.2013	(73) Власник(и):	КВАРЦВЕРКЕ ГМБХ, Kaskadenweg 40, 50226 Frechen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.09.2017	(74) Представник:	Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12197839.9, 13182652.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1209189 A1, 29.05.2002
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	18.12.2012, 02.09.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP, EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	12.10.2015, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.09.2017, Бюл.№ 18		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2013/077066, 18.12.2013		

(54) ТЕПЛОПРОВІДНИЙ ПЛАСТИК

(57) Реферат:

Винахід стосується композиції, що містить пластик та від 20 до 80 % мас. добавки, вибраної з числа незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей.

UA 115158 C2

Справжній винахід стосується матеріалу теплопровідного пластика.

Матеріали пластиків є широкорозповсюдженими матеріалами для різних сфер застосування. Матеріали пластиків демонструють хорошу формованість, хороші ізоляційні експлуатаційні характеристики і прийнятні міцності.

5 Матеріали пластиків зазвичай характеризуються низькою питомою теплопровідністю. Звичайні питомі теплопровідності матеріалів пластиків знаходяться в діапазоні від приблизно 0,2 до 0,3 Вт/м•К.

В принципі відоме наповнення матеріалів пластиків іншими матеріалами для зміни їх властивостей. Відповідним для використання в даних цілях є множина матеріалів. Наприклад, 10 для надання впливу на питому теплопровідність використовують нітрид бору, який при використанні для наповнення матеріалу пластика може збільшувати питому теплопровідність більш ніж удвічі. Наповнювачі, що використовуються для збільшення провідності, додають у відносно великих кількостях, так що на додаток до механічних властивостей, забарвлення, щільність і тому подібному важливу роль грає ціна.

15 Мета справжнього винаходу полягає в пропозиції наповнювачів для досягнення бажаних властивостей у композиції пластика.

Досягнення даної мети досягають при використанні теплопровідної композиції, що містить матеріал пластика та від 20 до 80 % (мас.) добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей.

20 Таким чином, відповідно до винаходу матеріал пластика перемішаний з добавкою, вибраною з незосилікатів або металічного кремнію або їх сумішей і міститься в кількості в діапазоні від 20 до 80 % (мас.) від композиції. Переважними є кількості в діапазоні від 30 до 80 % (мас.). На додаток до цього, композиція містить матеріал пластика, який відповідає за основну частину решти композиції. Кількість матеріалу пластика переважно знаходиться в 25 діапазоні від 15 до 70 %. На додаток до матеріалу пластика також можуть бути присутніми й інші допоміжні речовини, зокрема фарбники, модифікатори удароміцності і тому подібне.

У одному варіанті здійснення винаходу незосилікати є алюмініосилікати, особливо алюмосилікати. Один особливо переважний незосилікат є дистен.

30 Термін "незосилікати" (або "острівні" силікати) використовується для позначення силікатів, у яких силікатні аніони складаються з ізольованих тетраедрів SiO_4 , тобто, тетраедри SiO_4 не з'єднуються один з одним через сполучні ланки Si-O-Si.

Даний тип силікатів включає важливі породоутворюючі мінерали, що відносяться до груп граната і олівіна, циркон і економічно або петрологічно важливі алюмосилікати андалузит, силіманіт, дистен, ставроліт і топаз.

35 Проста структура багатоатомного аніона SiO_4 в результаті призводить до відсутності явно вираженої анізотропії властивостей незосилікатів. Часто вони є кубічними, тетрагональними, тригональними, гексагональними або орторомбічними, і головним чином утворюють ізометричні кристали. Мінерали з даного типу головним чином є твердими, характеризуються високим показником заломлення і мають відносно високу щільність.

40 Відповідні для використання матеріали пластиків включають еластомери, термопластичні або термотужавіючі полімери, зокрема матеріали пластиків, вибрані з поліаміду, поліетилену, поліпропілену, полістиролу, полікарбонату, складного поліефіра, поліуретану, епоксидних смол та їх сумішей і співполімерів.

45 Співполімери включають варіанти, в яких форполімери або мономері, що володіють різними базовими хімічними структурами, полімеризуються один з одним. Вони також включають суміші з понад двох речовин, також звані терполімерами.

У одному особливо переважному варіанті здійснення використовують комбінацію з добавок, наприклад, різні незосилікати або суміш з незосиліката і металічного кремнію, або ще, наприклад, можуть бути перемішані більш ніж два різних незосиліката, або декілька 50 незосилікатів можуть бути перемішані з металічним кремнієм.

Відповідні розміри зерен для добавок знаходяться в діапазоні від приблизно 1 до 50 мкм (d50). "d50" позначає наявність у 50 % (мас.) зерен розміру зерен, меншого, ніж дане значення, і у 50 % (мас.) - більшого, ніж дане значення. Такі характеристики розміру зерен можуть бути встановлені при використанні лазерної дифракції. Переважними є розміри зерен d50, що 55 становлять принаймні 2 мкм або принаймні 5 мкм. Розмір зерен d50 переважно є меншим, ніж 40 або меншим, ніж 30 мкм. У деяких варіантах здійснення розмір зерен знаходиться в діапазоні від 2 до 20 мкм, в інших - від 10 до 30 мкм або від 10 до 50 мкм.

У одному переважному варіанті здійснення зерна демонструють відносно вузький гранулометричний розподіл, таким чином, що $d_{90}/d_{50} \leq 3$ або ≤ 2 .

Винахід також стосується способу отримання теплопровідної композиції, відповідної винаходу, що включає стадію перемішування матеріалу пластика і від 20 до 80 % (мас.), переважно від 30 до 80 % (мас.) принаймні однієї добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей.

5 У деяких варіантах здійснення винаходу частка наповнювачів, що використовуються відповідно до винаходу, складає 40 % (мас.) і більше, 50 % (мас.) і більше або 60 % (мас.) і більше.

Винахід, крім того, стосується застосування добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей, для поліпшення питомої теплопровідності матеріалу пластика.

10 Приклади

1. Наповнювачі, що використовуються

Гранулометричні дані [мкм]	Зразок дистена 1	Зразок дистена 2	Зразок дистена 3	Кремній (Si)	Нітрид бору (BN)
d10	0,8	1,5	3,5	0,9	0,7
d50	5	10	23	2,5	5
d90	16	20	50	8	12

15 TREFIL 283-400 AST (Quarzwerte): волластоніт, d50 приблизно 5 мкм.

SILBOND 4000 AST (Quarzwerte): кристобаліт, d50 приблизно 5 мкм.

TREMICA 1155-010 AST (Quarzwerte): мусковіт, d50 приблизно 5 мкм.

Нітрид бору, продукти TREFIL, SILBOND і TREMICA використовували як порівняльні матеріали.

2. Отримання наповнених матеріалів пластиків

20 У разі термопластичних матеріалів композицію з наповнювача і полікапролактаму (PA6) складали при використанні екструдера (Leistritz, ZSE 27 MAXX). З складених композицій отримували формовані деталі в результаті лиття під тиском (Demag, Ergotech 100/420-310):

Багатоцільовий зразок для випробувань (ISO 3167 type A).

Лист 80 мм * 80 мм * 2 мм.

25 З листів шляхом машинної обробки отримували зразки для випробувань, потрібні для вимірювання питомої теплопровідності. Для вимірювання поперечному напрямку екструджування (напрямок Z) отримували диски при d=12,7 мм при повороті від центральної позиції листів. Для визначення питомої теплопровідності у напрямку лиття під тиском необхідно було вирізувати 6 стрижнів, кожен з яких має довжину 12,7 мм і ширину 2 мм, які після цього стискували, повертали на 90° в спеціальному тримачі зразка для вимірювання. Для термотужавіючих полімерів наповнювачі вводили в епоксидні смоли (Huntsman, Araldite CY 184, Aradur HY 1235, accelerator DY 062) при використанні вакуумного змішувача (PC-Laborsysteme, Labotop). Формувальні композиції формували у вигляді листів з розмірами 250мм×250мм×250мм і піддавали термічному затвердінню. З даних деталей випилювали зразки для випробувань з розмірами, що становлять приблизно 20мм×20мм×2мм.

3. Вимірювання

У зразків для випробувань, отриманих таким чином, вимірювали механічні властивості і питому теплопровідність.

40 Набували наступних далі значень для питомої теплопровідності полімеру PA6 (LFA 447 NanoFlash®, Netzsch):

Наповнювач	Рівень вмісту наповнювача	Щільність	Напрямок Z	Напрямок X
			Питома теплопровідність	Питома теплопровідність
	[% (мас.)]	[г/см ³]	[Вт/м•К]	[Вт/м•К]
Зразок дистена 1	65	1,997	1,2	1,3
	70	2,092	0,9	1,6
	75	2,263	1,3	2,0
Зразок дистена 2	65	1,994	1,0	1,3
	70	2,086	1,1	1,5
	75	2,234	1,3	1,8
Зразок дистена 3	65	2,004	0,9	1,5
	70	2,139	1,3	1,8
	75	2,525	1,3	2,3
TREFIL 283-400 AST	65	1,837	0,6	1,0
SILBOND 4000 AST	65	1,676	1,1	1,1
TREMICA 1155-010 AST	65	1,800	0,4	1,2
PA6	0	1,140	0,3	0,3

У наступних сумішей питому теплопровідність вимірювали тільки для окремих рівнів вмісту наповнювача:

5

Суміші	Рівень вмісту наповнювача	Питома теплопровідність λ , напрямок Z [Вт/ м•К]
PA6 + дистен 1; 37 %/Si 9 %/BN 1 %	50	0,9
PA6 + Si	50	1,1
PA6 + BN	40	0,9

Як демонструють дані, високі рівні вмісту наповнювачів і крупніші наповнювачі (при вищих значеннях d50) дають кращі питомі теплопровідності, які є значно кращими в зіставленні з тим, що має місце для порівняльних матеріалів. У зіставленні з кристобалітом незосилікат, відповідний винаходу, є явно м'якшим (менша твердість за Моосом), що в результаті приводить до явно зменшеного зносу в устаткуванні, що використовується, наприклад, апаратах для інтенсивного перемішування.

10

Нижченаведене є механічні дані для дистенвмісних зразків в полімері PA6 (універсальна машина для випробувань на розтягування Zwick/Roell Z 202; маятниковий копер для ударних випробувань Zwick/Roell HIT25P):

15

Продукт	Рівень вмісту наповнювача [%]	Механічні властивості при розтягуванні		
		Межа міцності при розтягуванні [МПа]	Відносне подовження при розриві [%]	Модуль пружності [МПа]
Зразок дистена 1	65	93,7	3,7	10000
	70	94,2	3,3	11300
	75	95,5	2,5	15500
Зразок дистена 2	65	96,7	3,8	11000
	70	95,8	3,2	12700
	75	95,8	2,5	15700
Зразок дистена 3	65	92,2	3,4	11100
	70	93,7	3	13500
	75	94,7	2,5	16300
PA6	0	85	8,4	3210

продукт	Рівень вмісту наповнювача [%]	Ударні випробування за Шарпі при використанні маятнікового копра	
		Ударна міцність [кДж/м ²]	Ударна міцність з надрізом [кДж/м ²]
Зразок дистена 1	65	42,16	3,1
	70	37,04	2,76
	75	19,74	2,5
Зразок дистена 2	65	44,36	3,07
	70	34,16	2,82
	75	20,97	2,5
Зразок дистена 3	65	37,81	2,93
	70	30,69	3,18
	75	24,25	2,85
РА6	0	Відсутність руйнування	5,5

Продукт	Рівень вмісту наповнювача [%]	Ударні випробування за Ізоду при використанні маятнікового копра	
		Ударна міцність [кДж/м ²]	Ударна міцність з надрізом [кДж/м ²]
Зразок дистена 1	65	34,52	3,25
	70	30,43	3,22
	75	20	3,24
Зразок дистена 2	65	34,35	3,34
	70	28,7	3,38
	75	19,18	3,26
Зразок дистена 3	65	30,62	3,45
	70	24,05	3,72
	75	20,09	3,7
РА6	0	107	2,5

- 5 Не зважаючи на високі рівні вмісту наповнювачів матеріали, відповідні винаходу, демонструють хороші механічні властивості. Чим дрібнішим буде наповнювач (при меншому значенні $\phi 50$), тим кращими будуть механічні властивості.

Продукт	Рівень вмісту наповнювача [%]	Деформаційна теплостійкість (ISO 75 HDT/A (1,8 МПа))°C
Зразок дистена 1	65	142,45
	70	143,73
	75	164,38
Зразок дистена 2	65	151,25
	70	157,25
	75	166,86
Зразок дистена 3	65	150,49
	70	165,0
	75	172,7
РА6	0	75

- 10 Матеріали пластиків, наповнені відповідно до винаходу, демонструють чудові деформаційні теплостійкості.

Термотужавіюча суміш з 63 % (мас.) дистена і 37 % (мас.) епоксидної смоли володіла наступними далі властивостями:

Механічні властивості		
Модуль пружності [МПа]	ISO 178	11500
Руйнуюча напруга при розтягуванні [МПа]	ISO 178	108
Відносне подовження при розриві [%]	ISO 178	1,06
Ударна міцність [кДж/м ²] (за Шарпі)	ISO 179/1 eU	7,10
Електричні властивості		
Питомий опір шаруючи [Ом на квадрат]	DINIEC 167	>10 ¹³
Теплофізичні властивості		
Питома теплопровідність [Вт/м·К])*	1,35

)* вимірювали при використанні NanoFlash.

В порядку зіставлення ненаповнений термотужавіючий матеріал (100 % епоксидної смоли) характеризувався питомою теплопровідністю, що складає тільки 0,2 Вт/м·К.

5 Матеріали розглядали при використанні скануючої електронної мікроскопії (JoelJSM7600F). Фігури від 1 до 4 демонструють мікрофотографії для зразка полімеру PA6 і дистена 3 (60 % (мас.)) при різних збільшеннях.

Як було встановлено, матеріали, не зважаючи на відсутність досягнення якого-небудь скріплення в матеріалі, тим не менш, демонструють хороші питомі теплопровідності.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Композиція, що містить матеріал пластика і від 20 до 80 % мас. добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей.

15 2. Композиція за п. 1, в якій вказані незосилікати є алюмосилікатами, зокрема алюмосилікатами.

3. Композиція за п. 1 або 2, в якій вказаний незосилікат є дистен.

4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій вказаним матеріалом пластика є еластомер, термопластичний або термотужавіючий полімер.

20 5. Композиція за будь-яким з пп. 1-4, в якій вказаний матеріал пластика вибраний з поліаміду, поліетилену, поліпропілену, полістиролу, полікарбонату, складного поліефіру, поліуретану, епоксидних смол та їх сумішей і співполімерів.

6. Композиція за будь-яким з пп. 1-5, в якій декілька добавок використовують в комбінації.

25 7. Композиція за будь-яким з пп. 1-6, в якій розмір (d50) зерен добавки знаходиться в діапазоні від 1 до 50 мкм.

8. Композиція за будь-яким з пп. 1-7, в якій вказані добавки є силанізованими.

9. Спосіб одержання композиції за будь-яким з пп. 1-8, що включає стадію перемішування матеріалу пластика і від 20 до 80 % мас. принаймні однієї добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей.

30 10. Застосування добавки, вибраної з незосилікатів, металічного кремнію та їх сумішей, для поліпшення питомої теплопровідності матеріалів пластиків.

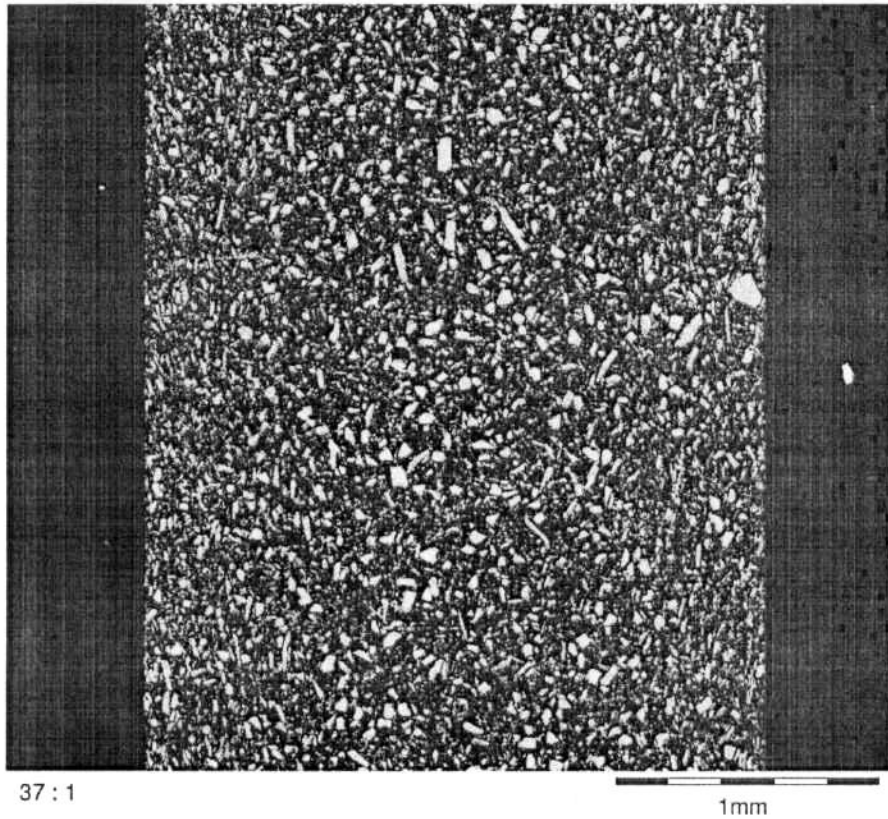


Fig. 1

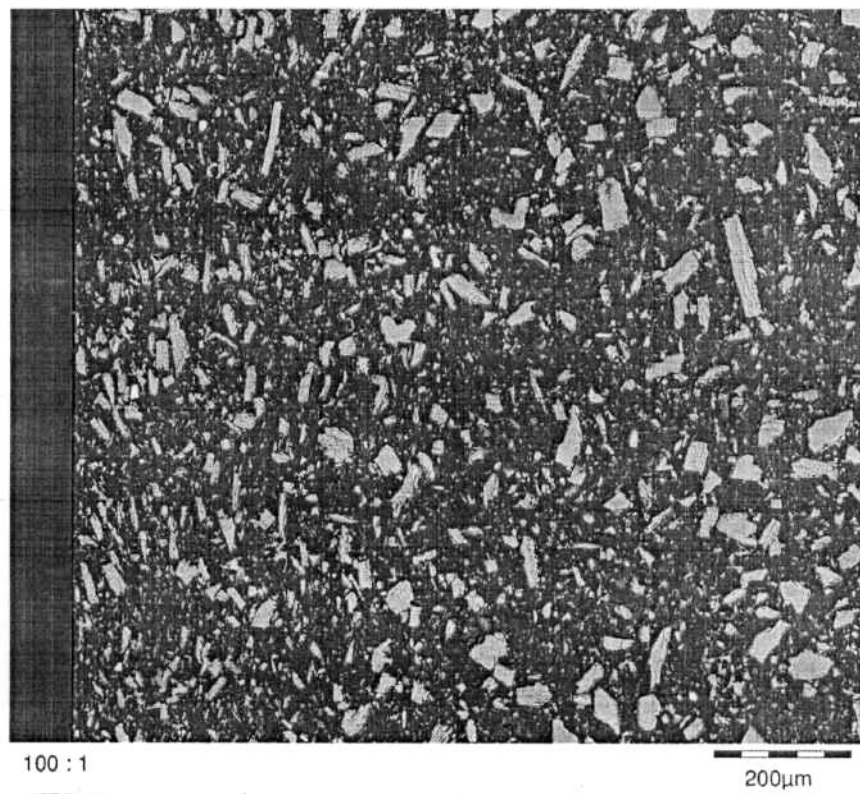


Fig. 2

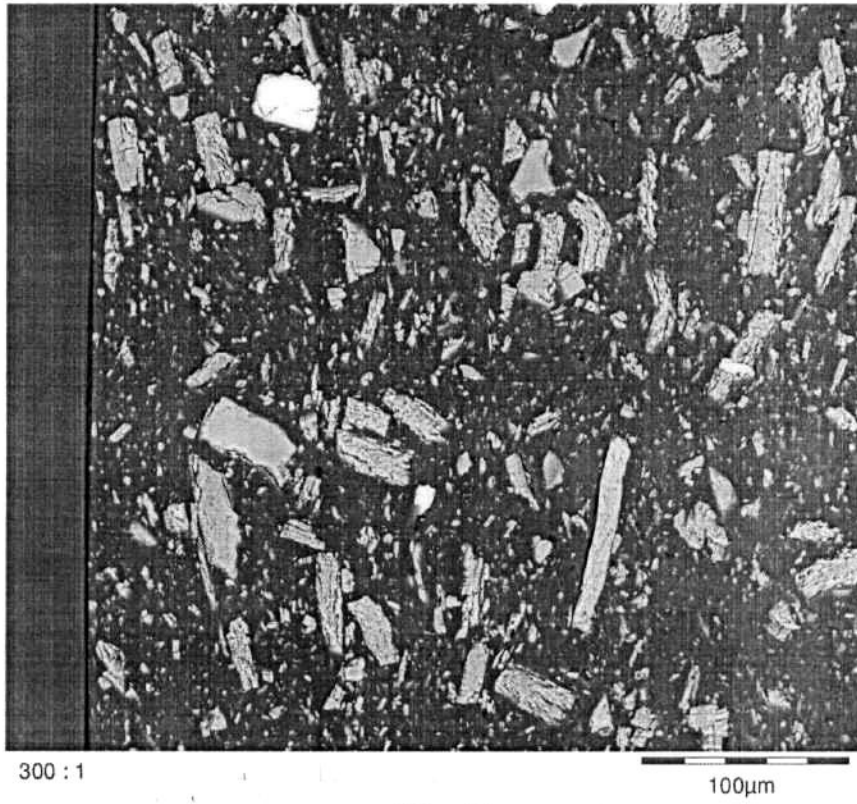


Fig. 3



Fig. 4

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601