[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62320

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 K 3/20, C 08 L 67/02

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning 752126
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 24.07.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 24.07.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 01.02.76
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 31.07.74
Englanti-England(GB) 33698/74

(71) Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Englanti-England(GB)

(72) David Ewing Wakeford, Welwyn, Herts, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Lämpömuovautuvaa polyesteriä, täyteainetta ja metallioksidia sisältävä polyesteriyhdistelmä - Polyesterkomposition innehållande en termoplastisk polyester, fyllnadsmedel och en metalloxid

Keksinnön kohteena on polyesteriyhdistelmä, joka käsittää seoksen, jossa on lämpömuovautuvaa polyesteriä, 2 - 70 % yhdistelmän painosta epäorgaanista täyteainetta ja metallioksidia.

Keksinnön mukaiselle polyesteriyhdistelmälle on tunnusomaista, että metallioksidina on kalsium- tai strontiumoksidi ja sen pitoisuus yhdistelmän painosta laskettuna on n. 0,05 - 3 %.

Eräs ongelma, joka esiintyy lämpömuovautuvien polyesteriyhdistelmien valmistuksessa ja myöhemmin tuotannossa, on, että tällaiset yhdistelmät pyrkivät hajoamaan, kun polyestereitä kuumennetaan ja sulatetaan kosteuden läsnäollessa. Tämä ongelma, joka ilmenee sula viskositeetin alentumisena, korostuu kun valmistetaan yhdistelmiä, jotka sisältävät erilaisia epäorgaanisia täyteaineita, koska nämä voivat sisältää huomattavia määriä absorboitunutta vettä. Tämä ongelma voidaan ratkaista kuivaamalla kaikki aineosat perusteellisesti

ennen yhdistämistä sulassa tilassa, mutta tämä on epätyydyttävä ratkaisu, koska se ei ainoastaan lisää tuotteen hintaa, vaan ei myöskään estä ongelman ilmestymistä jälleen, kun tehtailija muovaa tuotteita sulatusolosuhteissa, koska vettä voi absorboitua yhdistelmän rakeisiin yhdistämisvaiheen jälkeen ja varastoinnin aikana. Nyt on siis kehitetty polyesteriyhdistelmiä, jotka ovat kestävämpiä hajaantumista vastaan sulassa tilassa kuin aikaisemmin tunnetut yhdistelmät.

Keksinnön mukaisessa polyesteriyhdistelmässä käytetyn kalsium- tai strontiumoksidin tulisi olla muodossa, joka voidaan helposti dispergoida polyesteriin, ja edullisesti se on muodossa, joka hajoaa antamaan hienojakoisen hiukkasaineen yhdistettäessä polyesterin kanssa. Edullisesti mainittu oksidi on pienten pallosten muodossa, jotka on päällystetty aineella, joka muodostaa esteen kosteuden poissulkemiseksi, kuten vahalla. Estoaine voi toimia myös voiteluaineena auttamaan käsittelyssä ja irroittamaan valmis tuote muotista.

Yleensä mainittuja metallioksideja ei voida dispergoida niin hyvin, että stökiometrinen määrä oksideja sitoisi kaiken läsnäolevan kosteuden, ja siksi on tarpeen lisätä oksideja ylimäärin sen varmistamiseksi, että kosteutta saadaan sidotuksi mahdollisimman paljon. On myös välttämätöntä ottaa huomioon kosteus, jonka yhdistelmän rakeet voivat ottaa ilmakehästä sen jälkeen kun ne on yhdistetty ja ennen kuin ne jalostetaan muotokappaleiksi. Liian suurta oksidiylimäärää tulisi välttää, koska tällöin saatetaan vaikuttaa vahingollisesti polyestereistä muodostettujen valukappaleiden fysikaalisiin ominaisuuksiin. Optimitulokset sulan pysyvyyden parantamisen kannalta, samalla kun säilytetään fysikaalisten ominaisuuksien riittävä taso, saavutetaan käyttäen korkeintaan n. 3 % oksidia. Tyypilliselle polyesteriyhdistelmälle, joka sisältää n. 30 % lasikuituja ja 0,1 % kosteutta, antaa noin 2 % oksideja normaalisti käyttökelpoisen stabiloimisvaikutuksen. Yleisenä sääntönä voidaan pienintä oksidimäärää, joka antaa käyttökelpoisen vaikutuksen, pitää määränä, joka antaa n. 20 % aleneman hajoamisarvossa, määritettynä standarditestillä, jota tuonnempana kuvataan verrattuna vertailuyhdistelmiin, jotka eivät sisällä oksideja.

Oksidien vähimmäispitoisuus, joka vaaditaan vastustamaan pudotusta

sulaviskositeetissa annetulla polyesteriyhdistelmällä, riippuu joukosta eri tekijöitä, kuten polyesterissä ja epäorgaanisissa täyteaineissa läsnäolevan kosteuden määrästä, oksidien dispergoimisasteesta yhdistelmissä ja varastoimisolosuhteista, joissa yhdistelmät joutuvat olemaan ennen käyttöään. Vaadittu pienin 20%:n alenema hajoamisarvossa (Degradation Value) voidaan saavuttaa käyttäen niinkin vähän kuin n. 0,05 % oksideja, vaikkakin yleensä kalsiumoksidi on tehokas pienemmissä väkevyyksissä kuin strontiumoksidi.

On huomattava, että kun polyesteri sisältää jonkin verran kosteutta, osa oksideista muuttuu hydroksidimuotoon, niin että yhdistelmät normaalisti sisältävät jonkinverran hydroksidia oksidin lisäksi. Edellä määritellyt yhdistelmät tarkoittavat oksidien läsnäoloa sellaisinaan eivätkä sisällä hydroksidia, jota voi muodostua.

Yhdistelmien, joita voidaan stabiloida käyttämällä kalsium- tai strontiumoksideja, lämpömuovautuvia polyestereitä ovat jotkut sulakäsiteltävistä polyestereistä tai sekapolyestereistä, erityisesti niistä, jotka pohjautuvat aromaattisiin dikarboksyylihappoihin tai niiden johdannaisiin, kuten tereftaalihappoon, isoftaalihappoon tai 1,2-bis(4-karboksifenoksi)etaaniin, ja glykoleihin, kuten alifaattisiin glykoleihin, joilla on kaava HO-$(CH_2)_n$-OH, jossa n voi olla 2-10, syklisiin alifaattisiin glykoleihin, kuten sykloheksaanidioliin ja suoriin polyoleihin, joissa on hiiliatomeja 50:neen asti, erityisesti polytetrametyleenieetteriglykoliin. Lisäksi polyesterin tai sekapolyesterin happo- tai glykolikomponentit voivat olla halogenoituja polyesterin saamiseksi jossain määrin tulenkestäväksi. Edullisia halogenoituja komponentteja ovat etoksyloidut tetrabromibisfenoli A ja dibromidimetyylitereftalaatti.

Polyesterit tai sekapolyesterit voivat sisältää myös pienen määrän komponentteja, jotka ovat vähintäin 3-toiminnallisia, kuten tri- tai tetrakarboksyylihapot ja polyolit, joissa on vähintäin 3 hydroksyyliryhmää, kuten pentaerytritoli. Kun näitä on läsnä, niitä voi olla määrä, joka on riittävä aikaansaamaan haarutuvan polymeerin, mutta riittämätön antamaan ristisidottuja polymeerejä, joita ei ole helppo käsitellä sulassa tilassa.

Edullisia polyestereitä ovat ne, jotka sisältävät vähintäin 80 paino-% toistuvia yksiköitä, jotka on valittu etyleenitereftalaatista, tetrametyleenitereftalaatista tai etyleeni-1,2-difenoksi-etaani-4,4'dikarboksylaatti-yksiköistä, vaikkakin keksintö pystyy myös vähentämään segmentoitujen polyeetteriestereiden, kuten niiden, jotka sisältävät tetrametyleenitereftalaatin ja polytetrametyleenieetteriglykolitereftalaatin segmenttejä, joissa tetrametyleenitereftalaatti-yksiköiden pitoisuus painosta laskien voi olla niinkin alhainen kuin 30 %, sulaviskositeetin alenemaa.

Vaikkakin viime aikoina on ehdotettu metallioksideja, kuten magnesiumoksidia, lisättäviksi polyestereihin lasitäytteisten polyestereiden tiivistämistarkoituksessa, useimmat metallioksidit kiihdyttävät polyesterien hajaantumista sulassa tilassa, vaikka ne olisivatkin tehokkaita kuivaavina aineina. On myös hyvin tunnettua että vesi poistuu kondensoitumisreaktioissa, kun polymeereja, kuten polyestereitä ja polyamideja kuumennetaan sulassa tilassa ja voidaan ennustaa, että tämän veden poistaminen vähentäisi hydrolyytisen hajaantumisen määrää. Yllättäen kuitenkin kalsiumoksidin käyttö polyamideissa aiheuttaa kiihtymistä yhdistelmän viskositeetin alenemisessa sulassa tilassa. Koska tästä keksinnöstä saatujen vaikutusten mekanismia ei täysin ymmärretä, on ilmeistä, että ne eivät aiheudu yksinkertaisesti veden poistamisesta järjestelmästä.

Määrä, johon asti kalsiumoksidi parantaa polyesterin sulapysyvyyttä, määritetään mittaamalla yhdistelmän sulavirtausindeksin (MFI) muutos sen jälkeen kun yhdistelmä on saatettu normaalikuumennuskäsittelyyn sulaviskosimetrissä ja verrataan sitä muutokseen yhdisteen, joka ei sisällä yhtäkään määrätyistä oksideista, sulavirtausindeksissä. Tässä selityksessä mainitut tulokset saatiin käyttäen menetelmää ASTM 1238-74 (menettelytapa A) käyttäen kokonaiskuormitusta 2,16 kg ja suutinläpimittaa 2,095 mm 240°C:ssa. Yhdisteen, jota suulakepuristettiin 5-15 minuutin jaksojen jälkeen suulakepuristimessa, paino mitataan 15-sekunnin väliajoin jaksoissa 5 ja 6 minuutin ja 15 ja 16 minuutin välillä. Tuloksista, jotka saatiin 15 sekunnin väliajoille. lasketaan keskiarvo, jolloin keskiarvolukuja on merkitty MFI_5:llä ja vastaavasti MFI_{15}:llä.

Määrä, johon yhdisteen sulaviskositeetti laskee oksidien läsnäollessa, lasketaan "hajaantumisarvona" (Degradation Value):

$$\text{(hajaantumisarvo)} = \frac{MFI_{15}\ \text{(yhdiste + oksidi)} - MFI_5\text{(yhdiste)}}{MFI_5\ \text{(yhdiste)}} \times 100\%$$

Tätä voidaan verrata normaaliyhdisteen sulaviskositeetin alenemaan laskettuna seuraavasti:

$$\frac{MFI_{15}\ \text{(yhdiste)} - MFI_5\ \text{(yhdiste)}}{MFI_5\ \text{(yhdiste)}} \times 100\%$$

Sopivilla oksidimäärillä polyesteriyhdistelmän sulaviskositeetin alenema sulassa tilassa ei ainoastaan ole huomattavasti pienentynyt vaan voidaan ilmaista myös alentuneena sulavirtausindeksi-lukuna verrattuna nor-

maaliyhdisteen sulavirtausindeksiin. Tälläiset vähennykset, joita MFI-testillä on osoitettu, merkitään negatiivisiksi hajaantumisarvoiksi.

Jonkinlainen osoitus muutoksissa, jotka tapahtuvat yhdistelmän fysikaalisissa ominaisuuksissa sen sulaan tilaan saattamisen jälkeen, voidaan saada mittaamalla polyesterin liuosviskositeetti käyttäen yhdistelmän polyesterin 1-%:sta liuosta o-kloorifenolissa 25°C:ssa. Saadut arvot, ilmaistuina suhteellisen viskositeetin (RV) muodossa, osoittavat lisäyksiä, kun keksinnön oksideja on ollut läsnä polyestereiden sulayhdistämisen aikana, verrattuna polyestereihin, jotka eivät sisällä näitä määrättyjä oksideja.

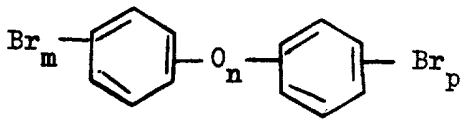
Oksidit lisätään mukavimmin polyesteriin sekoitusprosessissa, jossa oksidit perusteellisesti dispergoituvat polyesteriin. Vaikka tähän päästään lisäämällä oksidit polyesteriin polymeroimisvaiheen lopussa, on optimivaikutuksen kannalta edullista, että ne sekoitetaan ruuvisuulakepuristimessa yhdessä epäorgaanisten täyteaineiden ja joidenkin muiden lisäaineiden kanssa, joita voidaan haluta polyesterin ominaisuuksien muuntelemista varten.

Epäorgaaniset täyteaineet voivat olla mikä tahansa täyteaine, joka parantaa ainakin yhtä lämpömuovautuvien polyesteriyhdistelmien fysikaalisista ominaisuuksista. Näitä voidaan lisätä väkevyyksissä väliltä 2-70, edullisesti välillä 10-50 % yhdistelmän painosta laskettuna. Epäorgaanisista täyteaineista ovat lujittavat täyteaineet, erityisesti lasikuitu, kaikkein tärkeimmät. Monet kaupallisesti saatavista lasikuiduista, jotka sopivat polyestereiden lujittamiseen, aiheuttavat merkittävää polyestereiden sulaviskositeetin alentumista sulassa tilassa. Kalsium- tai strontiumoksidien käyttö tämän keksinnön mukaisesti on tehokas vähentämään sulaviskositeetin alentumista. Alaan perehtyneille on selvää, että suuri joukko lasikuituja, jotka on käsitelty erilaisilla pintaliimoilla, jotka sisältävät liittämis- tai kytkemisaineita, on kaupallisesti saatavissa. Polyestereiden optimilujittamista varten tulisi valita lasikuitu, jossa on sopiva liimausjärjestelmä. Sopivia lasikuituja voidaan valita lujituksen kokeellisin mittauksin tai neuvottelemalla lasikuidun valmistajien kanssa.

Lujituksen parantamisen lisäksi täyteaineet voidaan valita parantamaan muita polyesteriyhdistelmän fysikaalisia ominaisuuksia. Näihin kuuluvat esimerkiksi kiille taivutusmoduulin ja lujuuden parantamiseksi käyristymistä vastaan, wollastoniitti ja erilaiset hienojakoiset savet sähköisten ominaisuuksien parantamiseksi, talkki lämpölujuusominaisuuksien parantamiseksi ja grafiitti alhaisen kitkakertoimen antamiseksi yhdistelmälle.

Yhdistelmät voivat myös sisältää erilaisia muita lisäkemikaaleja, kuten pigmenttejä, voiteluaineita, lämpö- ja valo-stabiloimisaineita sekä tultapidättäviä aineita.

Tultapidettävien aineiden käyttö antamaan tulenkestävyyttä muuten syttyville polyestereille on erityisen tärkeätä, koska se on oleellinen vaatimus monien polyesteriyhdistelmien lopullisia käyttötarkoituksia varten. Suuri joukko erilaisia tultapidättäviä aineita on saatavissa käytettäviksi tähän tarkoitukseen, erityisesti aineita, jotka sisältävät huomattavan osan fosforia tai halogeeneja. Edullisia tultapidättäviä aineita ovat halogenoidut orgaaniset yhdisteet, erityisesti bromatut yhdisteet. Polyestereille ovat yhdisteet, joilla on kaava



jossa n voi olla 0 tai 1, m tai p voivat kumpikin olla väliltä 1-5, erityisen tehokkaita tultapidättäviä aineita. Halogenoitujen tultapidättävien aineiden tehokkuuden tiedetään paranevan ryhmän Vb metallien, arsenikin, antimonin ja vismutin yhdisteiden läsnäolon vaikutuksesta. Näistä antimonioksidi on laajalti käytetty ja sitä voidaan lisätä väkevyydessä, joka antaa halogeenin painosuhteeksi antimoniin 0,5:1 - 4:1, edullisesti 0,5:1 - 2:1.

Yhdistelmien tulenpidättävyys voidaan sopivasti määrittää käyttäen menetelmää Underwriters Laboratories Test UL94. Käytettäessä UL94:n pystysuoraa palamistestiä (Vertical Burning Test) yhdisteiden tulenpidättävyyden tulisi olla ainakin luokkaa 94VI ja edullisesti 94V0 testattuna näytteillä, joiden paksuus on 1,5 mm tai pienempi. Tultapidättävien aineiden pitoisuudet, jotka ovat tarpeen antamaan nämä luokitukset, ovat normaalisti väliltä 3-25%, edullisesti väliltä 5-15% yhdistelmän painosta laskettuna.

Eräs erityisen tärkeä keksinnön tavoite on näiden määrättyjen oksidien käyttö antamaan täyteaineita sisältäviä yhdistelmiä, joilla ei esiinny tippumista, kun niitä testataan hyvin ohuina näytteinä normaalitestien, kuten Underwriters Laboratories testin UL94 mukaisesti. Esimerkiksi lasitäytteinen polyesteriyhdistelmä, joka on arvioitu luokkaan 94V0 testattuna käyttäen 1,5 mm:n paksuista näytettä UL94:n mukaisesti, voi siitä huolimatta olla epätyydyttävä joihinkin käytännön tarkoituksiin, koska se tippuu polttotestin aikana. Näiden oksidien mukanaolo keksinnön mukaisesti voi tehdä tällaiset yhdistelmät ei-tippuviksi testattuina näytteillä, joiden paksuus on 1,5 mm tai pienempi.

Yhdistelmän polyesteri voi olla normaali syttyvä polyesteri, joka vaatii tultapidättävien aineiden mukaansekoittamisen sen syttyvyyden vähentämiseksi, tai voi olla polyesteri, joka sisältää sekapolymeroituneina halogenoituja aineita, jotka tekevät polyesterin palamattomaksi määritettynä jollakin normaalitestillä, kuten UL94-testillä.

Keksinnön yhdistelmät ovat sopivia suuren joukon erilaisia tuotteita valmistukseen, erityisesti tuotteissa, joissa käytetään hyväksi polyestereiden erinomaisia sähköisiä ominaisuuksia. Se on erityisen käyttökelpoinen valmistusmenetelmiin, jotka vaativat korkeata sulaviskositeettia, kuten suulakepuristamisessa tai muottiin puhalluksessa tai valmistettaessa kalvoa tunnetulla pu halluskalvomenetelmällä.

Keksintöä kuvataan seuraavin esimerkein, joista esimerkit 1 ja 6 on esitetty vertailutarkoituksia varten.

Esimerkki 1

Poly(tetrametyleenitereftalaattia), jonka suhteellinen viskositeetti oli 2,22 (mitattuna polymeerin 1-%:sella liuoksella o-kloorifenolissa 25°C:ssa) yhdistettiin 30 paino-%:n kanssa kaupallisesti saatavaa lasikuitua ilmarei'ällä varustetussa ruuvisuulakepuristimessa, jonka indikoitu sylinterin lämpötila oli 260°C. Yhdistelmä suulakepuristettiin nauhana veden alla. Nauhan murskaamisen jälkeen rakeiksi tuote kuivattiin n. 0,1%:n kosteussisältöön. Yhdistelmän MFI_5-arvon, määritettynä kuvatulla menetelmällä, havaittiin olevan 4,6, mistä se putosi 19,1:een 15 minuutin kuluttua osoittaen 315%:n hajaantumisarvoa. Vetolujuus mitattiin ASTM D638-72:n mukaisesti, paitsi että käytettiin vetolujuutta 2,54 cm/min. ja testatut näytteet olivat "Muovauksen jäljeltä olevia" näytteitä, joita ei oltu käsitelty missään erityisessä vakioimisvaiheessa. Arvoksi saatiin 127 MN/m^2. Iskulujuus määritettiin Charpy'n lovi-iskumenetelmällä (ASTM D256-73) käyttäen 0,25 mm:n lovisädettä.

Arvoksi saatiin 8,0 KJ/m^2. Polyesterin suhteellinen viskositeetti yhdistelmässä mitattiin polyesterinäytteellä, joka oli uutettu yhdistelmästä sen jälkeen kun se oli saatettu sulavirtausindeksin testauskäsittelyyn (16 minuuttia). Suhteellisen viskositeetin havaittiin pudonneen 1,90:een.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin (käyttäen samaa polyesterinäytettä), paitsi, että ruuvisuulakepuristimessa yhdistettiin myös 1% "Analar"-puhtausasteen kalsiumoksidia. Yhdistelmän hajaantumisarvot ja fysikaaliset ominaisuudet on annettu seuraavassa taulukossa:

MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumisarvo (%)	Vetolujuus (MN/m^2)	Charpy'n lovi-iskulujuus KJ/m^2
2,1	5,4	17	117	7,4

Yhdistelmän polyesterin suhteellinen viskositeetti mitattuna sen

jälkeen kun yhdistelmä oli käsitelty sulavirtausindeksitestissä (16 minuuttia), oli 2,18.

Esimerkkiin 1 verrattaessa havaitaan, että kalsiumoksidia sisältävä yhdistelmä on paljon pysyvämpi hajaantumista vastaan kuin esimerkin 1-yhdistelmä.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 menettely toistettiin, paitsi että yhdistelmä lasikuidun ohella sisälsi 5 % antimonitrioksidia ja 8 % dekabromidifenyylieetteriä yhdistelmän painosta laskettuna ja yhdistäminen suoritettiin käyttäen indikoitua sylinterilämpötilaa 240°C. Tästä yhdistelmästä valmistettiin näytteitä, jotka sisälsivät 0,5 ja 1,0% kalsiumoksidia yhdistelmän kokonaispainosta laskettuna. MFI-testistä saadut tulokset ja yhdistelmistä muovattujen testikappaleiden fysikaaliset ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

CaO-pitoisuus %	MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumis-arvo (%)	Vetomurto-lujuus MN/m^2	Iskulujuus MN/m^2
0	4,3	9,6	123	123	7,4
0,5%	3,0	5,0	16	126	-
1,0%	1,4	1,8	-58	118	6,5

Yhdistelmän tultapidättäviä ominaisuuksia testattiin Underwriters Laboratories ohjeen UL94 mukaisesti. Näytteillä, joiden paksuus oli 3 mm, kaikkien näytteiden luokitukset havaittiin olevan 94V-0 eikä niissä havaittu tippumista. Näytteen paksuuden ollessa 1,5 mm arvioitiin näyte, joka ei sisältänyt kalsiumoksidia, luokkaan 94V-0, mutta se tippui. Näytteet, jotka sisältävät 0,5 ja 1,0% kalsiumoksidia, luokiteltiin 94V-0:ksi ja ne eivät tippuneet edes 0,75 mm:n paksuudessa.

Menettely toistettiin käyttäen pienempiä kalsiumoksidi-määriä. 0,3 %:n kalsiumoksidi-pitoisuudessa yhdisteet arvioitiin kuuluvaksi luokkaan 94V-0 testattuina 0,75 mm:n paksuisilla näytteillä eivätkä ne tippuneet. Tämän yhdistelmän hajaantumisarvon havaittiin olevan 12%.

Esimerkki 4

Keksinnön mukaisten yhdistelmien, jotka sisältävät 30 % lasikuituja ja jotka oli valmistettu esimerkin 1 mukaisesti, pysyvyyttä valaistiin edelleen pitämällä valittuja yhdistelmiä 240°C:een ja 260°C:een käsittelylämpö-

tiloissa pitempia aikoja voimakkaiden olosuhteiden jäljittelemiseksi, jota voidaan kohdata yhdistelmien työstön aikana. Seuraavassa taulukossa on osoitettu saadut tulokset yhdessä joidenkin muutosten kanssa fysikaalisissa ominaisuuksissa.

(a) Pidettäessä 240°C:ssa:

Aika (minuutteja)	CaO-pitoisuus (%)	MFI_t *	Hajaantumis-arvo (%)	Vetomurto-lujuus (MN/m^2)
5	0	4,4	-	129
15	0	15,3	248	125
30	0	30,3	588	115
5	1,0	0,9	-80	130
15	1,0	1,8	-60	132
30	1,0	2,0	-54	135

*MFI_t on MFI mitattuna normaalitestin mukaisesti ajan t, joka on annettu taulukon sarakkeessa 1, kestävän käsittelyn jälkeen.

(b) Pidettäessä 260°C:een lämpötilassa:

Taulukko

Aika (minuutteja)	Oksidia (%)	MFI^+_t	Hajaantumisarvo (%)
5	0	13.6	-
15	0	63.3	365
30	0	101.8	648
5	1.0 CaO	3.1	-77
15	1.0 CaO	6.7	-51
30	1.0 CaO	12.6	- 7

+Mittaukset tehty 260°C:ssa mieluummin kuin 240°C:ssa.

Esimerkki 5

Esimerkin 2 menettely toistettiin, paitsi että käytetty kalsiumoksidi oli vapaasti juoksevien pienten pallosten muodossa, jotka oli päällystetty mineraaliöljyllä ja vahalla ja joita toimittaa John and E Sturge Ltd kauppanimellä "Caloxol" W5G ja jotka sisältävät 83 % kalsiumoksidia. Yhdistelmä antoi mitattuna edellä määritellyissä olosuhteissa hajaantumisarvoksi-54 %. Yhdistelmästä muovatun testinäytteen vetomurtolujuus oli 128 MN/m^2. Kumpikin näistä arvoista on edullisesti vertailukelpoinen vertailuarvojen kanssa esimerkistä 1 ja esimerkissä 2 käytetyn "Analar"-asteisen kalsiumoksidin kanssa.

Esimerkki 6

Muiden metallioksidien käyttöä, minkä voitaisiin odottaa osoittavan samanlaisia vaikutuksia kuin nämä keksinnön määritellyt oksidit, arvioftiin esimerkin 3 yhdistelmissä korvaamalla kalsiumoksidi kullakin seuraavassa taulukossa luetellulla oksidilla. Kussakin tapauksessa saatu hajaantuminen oli normaalia suurempi.

Taulukko

Oksidi	MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumisarvo (%)
0	4,3	9,6	123
1% MgO	22,7	57,2	1230
2% ZnO	31,3	81,4	1800

Edelleen eräässä vertailukokeessa toistettiin esimerkin 2 menettely, paitsi että kalsiumoksidi korvattiin ekvivalentilla painomäärällä vedetöntä aluminiumoksidia. Verrattuna esimerkissä 1 saatuun hajaantumisarvoon 315 %, saatiin tässä arvoksi 320 % käyttäen normaalitestiä, mikä osoitti, että vedetön Al_2O_3 ei toimi stabiloimisaineena sulatusolosuhteissa.

Esimerkki 7

Poly(etyleenitereftalaattia), jonka suhteellinen viskositeetti oli 1,78 ja kosteuspitoisuus kuivaamisen jälkeen 0,005%, yhdistettiin 280°C:ssa ilmarei'ällä varustetussa ruuvisuulakepuristimessa 30 paino-%:n kanssa lasikuituja ja 0,5 %:n ja vastaavasti 1,0 paino-%:n kanssa kalsiumoksidia. Saadut yhdistelmät saatettiin edellä määriteltyyn hajaantumistestiin ja saadut tulokset on esitetty seuraavassa.

Taulukko

Kalsiumoksidia (%)	MFI_5 +	MFI_{15} +	Hajaantumisarvo
0	3,08	4,31	40
0,5	3,4	3,78	23
1,0	2,2	2,4	-22

+ MFI mittaukset suoritettu 270°C:ssa.

Esimerkki 8

Esimerkin 2 menettely toistettiin, paitsi että kalsiumoksidi korvattiin strontiumoksidilla väkevyyksissä 0,5 ja 1,0% yhdistelmän painosta laskettuna. Allaluetellut hajaantumisarvot osoittavat, että strontiumoksidi pienentää yhdistelmän, joka ei sisällä stontiumoksidia, sulaviskositeetin alenemaa, varsinkin parannus on vähemmän merkittävä kuin yhtäsuurilla kalsiumoksidi-pitoisuuksilla.

Taulukko

SrO pitoisuus	MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumis-arvo (%)	Vetomurto-lujuus (MN/m^2)	Iskulujuus (IS L/4) (KJ/m^2)
0	5,8	20,3	250	136	8,6
0,5	3,7	12,3	112	130	9,4
1,0	4,6	12,6	117	132	9,6

Esimerkki 9

Yhdistelmiä, jotka sisälsivät 30 paino-% erilaisia epäorgaanisia täyteaineita, yhdistettiin esimerkin 1 menettelyn mukaisesti mutta n. 240°C:een yhdistämislämpötilassa 0,5%:n ja vastaavasti 1,0%:n kanssa kalsiumoksidia. Seuraavassa taulukossa esitetyt hajaantumisarvot osoittavat, että kalsiumoksidi pienentää MFI-arvoja kunkin täyteaineen läsnäollessa verrattuna vertailukokeisiin, jotka eivät sisällä oksidia.

Taulukko

Epäorgaaninen täyteaine	CaO-pitoisuus (%)	MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumis-arvo (%)
Talkki	0	10,0	19,7	97
	0,5	9,0	13	30
	1,0	7,2	9,4	-6
Wollastoniitti	0	13,4	21,8	63
	0,5	11,3	13,9	4
	1,0	10,1	9,6	-28
Kiille	0	9,7	20,4	110
	0,5	6,9	9,7	0
	1,0	6,1	7,1	-27

Esimerkki 10

Esimerkin 3 menettely toistettiin, paitsi että yhdistelmä sisälsi 1 paino-%:n kimröökiä (S 160 kuohkeata kimröökiä, jota toimittaa Degussa). Tätä yhdistelmää valmistettiin sekä kalsiumoksidin poissaollessa että 0,1%:n kalsiumoksidia läsnäollessa. Yhdistelmän, joka ei sisältänyt kalsiumoksidia, MFI_5-arvo oli 5,5 se luokiteltiin 94V-0:ksi UL94-testissä käyttäen 1,5 mm:n paksuista näytettä, mutta tässä testissä ilmeni tippumista. 0,1%:n kalsium-oksidi-lisäys yhdistelmään antoi MFI_5-arvoksi 3,6 luokituksen 94V-0 ja tippumista ei esiintynyt 1,5 mm:n paksuisilla näytteillä.

Esimerkki 11

Kalsiumoksidin vaikutusta segmentoidun polyeetteriesteriyhdistelmän pysyvyyteen, kun tämä saatettiin normaali hajaantumistestiin, tutkittiin. Käytetty polymeeri oli elastomeeri "Hytrel" 4055, polymeeri, joka sisältää tetrametyleenitereftalaatti- ja polytetrametyleenieetteriglykolitereftalaatti-yksiköitä. Tämä polymeeri yhdistettiin 240°C:ssa 30 %:n kanssa, yhdistelmän painosta laskettuna, lasikuitua ja kalsiumoksidia. Saadut vaikutukset on esitetty seuraavassa taulukossa.

CaO-pitoisuus (%)	MFI_5	MFI_{15}	Hajaantumisarvo
0	4,4	16,0	264
0,5	1,7	3,6	-19
1,0	0,67	7,3	-83

Patenttivaatimukset

1. Polyesteriyhdistelmä, joka käsittää seoksen, jossa on lämpömuovautuvaa polyesteriä, 2 - 70 % yhdistelmän painosta epäorgaanista täyteainetta ja metallioksidia, t u n n e t t u siitä, että metallioksidina on kalsium- tai strontiumoksidi ja sen pitoisuus yhdistelmän painosta laskettuna on n. 0,05 - 3 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyesteriyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että oksidin pitoisuus on n. 0,1 - 2 % yhdistelmän painosta laskettuna.

Patentkrav

1. Polyesterkomposition omfattande en blandning av termoplastisk polyester, 2 - 70 % av vikten av kompositionen av ett oorganiskt fyllnadsmedel och en metalloxid, k ä n n e t e c k n a d därav, att metalloxiden är kalcium- eller strontiumoxid och dess koncentration beräknat på vikten av kompositionen är ca. 0,05 - 3 %.

2. Polyesterkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att koncentrationen av oxid är ca. 0,1 - 2 % av vikten av kompositionen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 368 995 (260-40).