



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57770

c (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patent meddelat

(51) Kv.kl./Int.Cl. C 08 K 3/34, C 08 L 67/02

(21) Patentihakemus — Patentsökning	3468/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	07.12.72
(23) Alkuperäinen — Giltighetsdag	07.12.72
(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig	16.06.73
(44) Nähtävölkäpänön ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	15.12.71
USA(US)	210190

(71) Celanese Corporation, 522 Fifth Avenue, New York, N.Y., USA(US)

(72) Robert Victor Russo, Brooklyn, New York, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Valukelpoisia polybutyleenitereftalaatti-yhdistelmiä, jotka sisältävät neulamaista kalsiummetasilikaattia - Gjuttbara polybutylentereftalat-kompositioner som innehåller nålaktigt kalsiummetasilikat

Keksinnön kohteena on tereftaalihapon tai dimetyylitereftalaatin ja 1,4-butaanidiolin reaktiotuotteesta, jonka rajaviskositeetti on noin 0,2-1,5 dl/g määritettynä 8 %:n polymeeripitoisuudessa o-kloorifenolissa 25°C:ssa, ja mahdollisesti lujiteaineesta ja/tai tulenestoaineesta koostuva valuharts, jolla on parannettu valokaaren sieto.

Keksinnön mukaiselle polybutyleenitereftalaatti-valuhartsille on tunnusomaista, että se sisältää noin 2-75 paino-% koostumuksen painosta laskettuna neulamaista kalsiummetasilikaattia.

Lujiteaineita, kuten lasikuituja voidaan edullisesti sisällyttää tällaisiin yhdistelmiin.

Keksinnön mukaisesta valuhartsista valettujen PBT-tuotteiden pinta on erittäin kiiltävä ja kiilto pysyy senkin jälkeen, kun tuote on ollut alttiina korkeille lämpötiloille, mikä johtuu neulamaisen kalsiummetasilikaatinlisäyksestä. Valettujen tuotteiden valokaaren sieto lisääntyy kalsiummetasilikaatin pitoisuuden kasvaessa.

Viimeaikaisissa tutkimuksissa polybutyleenitereftalaatti-valuhartsin (PBT) on yllättäen havaittu olevan monilta käsittely- ja suorituse ominaisuuksiltaan polyetyleenitereftalaattia parempi. Esimerkiksi, polybutyleenitereftalaattia voidaan valaa ja muutoin käsitellä alemmissa lämpötiloissa, sillä on lyhyempi prosessiaika valussa ja se ei, kuten polyetyleenitereftalaatti, vaadi kideytymiä kiteytymisen alkuunpanemiseksi. Edelleen, kun lisätään lujiteainetta, kuten lasia, on polybutyleenitereftalaatti-valuhartsilla suurempi vetomurtolujuus, pienempi vesiorbitorptio ja paremmat juoksevuus (taivutus) ominaisuudet kuin samalla tavalla lujitetulla polyetyleenitereftalaatilla. Välittömänä tuloksena polybutyleenitereftalaatti-valuhartsin, joka ensimmäisen kerran tehtiin tunnetuksi yhdessä polyetyleenitereftalaatin kanssa US-patentissa 2 465 319, on havaittu ratkaisevan käsittelyongelmat, jotka kauan ovat liittyneet polyetyleenitereftalaattiin ja joiden alaan perehtyneet uskoivat samoin liittyvän kaikkiin polyalkyleenitereftalaatteihin. Niinmuodoin polybutyleenitereftalaatti-valuhartsin paremmat käsittelyominaisuudet ja fysikaaliset ominaisuudet tekevät sen haluttavammaksi laajempine käyttöalueineen kuin polyetyleenitereftalaatti.

Eräs vakavimmista esteistä PBT-valuhartsin käytölle on kuitenkin ollut, että johtuen sen luontaisesti alhaisesta lämpövääristymislämpötilasta ja lujiteaineiden käyttämisestä avuksi tämän nostamiseksi on siitä valettujen lujitettujen tuotteiden valokaaren sieto (ASTM D-495) erittäin huono rajoittaen siten vakavasti lujitetun hartsin käyttöä sähköalan valusovellutuksissa, esim. autojen virranjakajan kansissa.

Toinen ongelma, joka on vähentänyt polybutyleenitereftalaatin käyttöä valuhartsina on aiheutunut lujittamattoman polymeerin pienestä vetomurtolujuudesta sillä, kun lujiteaineita on sekoitettu mukaan tämän ominaisuuden parantamiseksi, ovat epäsymmetrisesti sijaitsevalla valuaukolla suoritettavat valusovellutukset voimakkaasti vähentyneet, ts. anisotrooppinen kutistuminen tulee (kieroutuminen) sellaiseksi, että sitä ei voida taloudellisesti hyväksyä.

Polybutyleenitereftalaattia voidaan valmistaa tereftaalihapon tai tereftaalihapon dialkyyliesterin (erityisesti dimetyylitereftalaatin) ja 1,4-butaanidiolin välisellä reaktiolla.

Valmistettaessa tässä keksinnössä käytettäviä polybutyleenitereftalaatti-polymeerejä valmistetaan välituotteena sopiva bis(hydroksimetyyli)tereftalaatti. Bis(hydroksimetyyli)tereftalaattia voidaan valmistaa saattamalla dimetyylitereftalaatti (1 mol) reagoimaan diolin (2 mol) kanssa. On edullista käyttää suurempia ylimääriä diolia (esim. 1,5-kertainen määrä), sillä tällöin alku-transesteröityminen saadaan tapahtumaan nopeammin ja täydellisemmin.

Esteröimisreaktio suoritetaan korotetussa lämpötilassa ja normaalipaineessa, ali- tai ylipaineessa. Lämpötila voi vaihdella noin reaktioseoksen kiehumälämpötilasta aina 275°C:een asti.

Polymeeriin voidaan käyttötarkoituksesta riippuen sekoittaa lujiteaineita sen ollessa joko kiinteä tai sula. Sekoittaminen voi tapahtua suulakepuristimessa, kuumennetuilla teloilla tai erityyppisissä sekoittimissa. Jos halutaan, voidaan lujiteaine sekoittaa monomeerien kanssa polymeroimisreaktiossa ennenkuin polymeroitumisreaktio lähtee käyntiin. Vaihtoehtoisesti lujiteaine voidaan lisätä polymeroinnin jälkeen ja ennen suulakepuristusta. Lujiteainetyyppejä, joita voidaan käyttää ovat mm. lasikuidut (silppuna tai jatkuvina kuitunippuina), asbesti-kuidut, selluloosakuidut, puuvillakangaspaperi, synteettiset kuidut, metallikuidut ja ym. Lujiteaineen määrä voi vaihdella n. 2:sta 60 paino-%:iin, edullisesti noin 5:stä noin 30 paino-%:iin laskettuna valuyhdistelmien kokonaispainosta.

Valettaessa polybutyleenitereftalaattihartseja varsinkin sähköalan tuotteina käytettäväksi, esiintyy kaksi samantyyppistä ongelmaa.

Ensinnäkin, lujittamattomalla hartsilla on suhteellisen alhainen lämpövääristymislämpötila. Lämpövääristymislämpötila (ASTM 648) mitataan upottamalla 12,7 cm pitkä 1,3 cm leveä ja 0,65 cm paksu valettu palkki öljyhauteeseen ja kuormittamalla 0,18 kN/cm² kuormalla sekä lisäämällä öljyhauteen lämpötilaa 2°C/minuutti kunnes 0,025 cm:n kokonaistaipuminen on tapahtunut, jolloin lämpötila mitataan.

Lämpövääristymislämpötilan nostamiseksi kaupallisesti hyväksyttävälle tasolle on yleisesti ollut tapana sekoittaa polymeeriin lujiteaine tai -aineita, jollaisia edellä kuvattiin, esim. lasikuituja, asbestikuituja jne.

Kuitenkaan ei käyttämällä entuudestaan tunnettuja lujiteaineita sekoitetuna polybutyleenitereftalaattiin, vaikkakin täten on menestyksellisesti saatu lämpövääristymislämpötila nousemaan ja muut lopullisten valettujen tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet, kuten vetomurtolujuus jne. paranemaan, olla ensinnäkään ainoastaan epäonnistuttu valmistamaan valutuote, jolla olisi riittävän hyvä valokaaren sieto ollakseen kaupallisesti hyväksyttävä useimpiin sähköalan tarkoituksiin, vaan toiseksi lujiteaineiden käyttö itsessään on muodostanut ongelman, kun tuote pakosta täytyy valaa epäsymmetrisesti sijaitsevan valuaukon kautta, ts. anisotrooppinen kutistuminen aiheuttaa valettujen tuotteiden vakavan vääristymisen, jota ei kaupallisesti voida hyväksyä.

Valokaaren sietokyky mitataan ASTM 495-menetelmällä käytettäessä suurjännite (12 500 V) pienivirta (10 mA)-valokaarta käyttäen. Valokaari pyrkii muodostamaan aineeseen johtavan radan tai aiheuttaa aineen tulemisen sähköäjohtavaksi, mikä johtuu paikallisesta kemiallisesta tai termisestä hajoamisesta ja eroosiosta. Tätä testiä ei voida käyttää aineisiin, jotka sulavat tai muodostavat nestemäisiä jäännöksiä, jotka liittyvät johtaviin jäännöksiin aktiivisella testialueella edistään siten johtavan radan syntymistä. Testin ensimmäiset vaiheet ovat lieviä ja myöhemmät vaiheet ovat ankarampia - valokaari purkautuu sysäyksittäin kahden elektrodin välillä, jotka sijaitsevat näytteen pinnalla säännöllisesti tai kääntäen suunnattuina.

Vaikka kipinöimisaika pysyykin vakiona ($1/4$ sekunti), lisääntyy testin ankaruus lisäämällä kipinöintiajan prosenttiosuutta virtapiirin avaamis- ja sulkemiskierrossa (ks. taulukko I).

Taulukko I

Jakson kesto aika	Käytetty kokonaisaika	Havainnot
$1/4$ sekuntia kytkettynä	0-60 sekuntia	Kipinöintiä $1/8$ kierroksesta
$1\ 3/4$ sekuntia irti		
$1/4$ sekuntia kytkettynä	60-120 sekuntia	Kipinöintiä $1/4$ kierrosta
$3/4$ sekuntia irti		
$1/4$ sekuntia kytkettynä	120-180 sekuntia	Kipinöintiä $1/2$ kierroksesta
$1/4$ sekuntia irti		

Testattavan näytteen paksuus on noin 3,2 mm ja siinä on tasainen pinta testausta varten.

On havaittu, että neulamaisen kalsiummetasilikaatin lisääminen polybutyleenitereftalaatti-valuhartsiin ei ainoastaan merkitsevästi lisää siitä valettujen tuotteiden valokaaren sietoa, vaan että valokaaren sietokyky kasvaa kalsiummetasilikaattipitoisuuden kasvaessa. Tämä on täysin odottamaton tulos, kun otetaan huomioon, ettei sietokyky kasva aikaisemmin tunnettujen lujiteaineiden, kuten lasi- ja asbestikuitujen lisäysmäärien kasvaessa (ks. esimerkit II-XV). Yllättäen on myös huomattava, että neulamaista kalsiummetasilikaattia voidaan taloudellisesti edullisesti yhdistää polybutyleenitereftalaattiin paljon suuremmat pitoisuudet kuin lasi- ja/tai asbestikuituja.

On myös havaittu, että kalsiummetasilikaatin neulamaisen, ts. säännöllisen yhtenäisen, neulaa muistuttavan rakenteen vaikutuksesta hartsi saa paremmat mekaaniset ominaisuudet, kuten vetomurtolujuuden ja lämpövääristymislämpötilan kalsiummetasilikaattipitoisuuden kasvaessa, mikä osoittaa aineen säilyttävän lujittavan luonteen, ts. se ei ole jauhaantunut epäsäännöllisen muotoiseksi jauheeksi yhdistettäessä.

Taulukko II

Yhdistelmä	Yhdistelmä prosentteja	Lämpövääristymislämpötila, °C
PBT	100	71
PBT/kalsiummetasilikaatti	70/30	155
PBT/kalsiummetasilikaatti	40/60	190
PBT/asbestikuituja	70/30	176
PBT/lasikuituja	70/30	210

Taulukko III

Yhdistelmä	Yhdistelmä prosentteja	Vetomurtolujuus (N/cm ²)
PBT	100	5180
PBT/kalsiummetasilikaatti	70/30	6140
PBT/kalsiummetasilikaatti	40/60	6900
PBT/lasikuituja	70/30	11700
PBT/asbestikuituja	70/30	8350
PBT/lasikuituja/alumiinioksidia	60/30/10	7940
PBT/lasikuituja/kalsiummetasilikaatteja	60/30/10	11000

Niinpä voisi odottaa, että valettaessa kappaletta epäsymmetrisesti sijaitsevalla valuaukolla neulamaisella kalsiummetasilikaatilla täytetystä polybutyleenitereftalaatti-hartsiseoksesta tapahtuisi kappaleen anisotrooppista kutistumista kuten tapahtuu muilla polybutyleenitereftalaatti/lujiteaine-seoksilla. Yllättäen näin ei käy, sillä vaikka vetolujuus- ja lämpövääristymisominaisuuksissa tapahtuukin parantumista, katoaa epäsymmetrisellä valuaukolla valettujen kappaleiden vääristyminen pääasiallisesti kokonaan käytettäessä kalsiummetasilikaattia (vaikka jo 5 %:n lujiteainelisäys aiheuttaa huomattavasti anisotrooppista kutistumista).

Ennestään tiedetään neulamaista kalsiummetasilikaattia käytetyn pigmentti-täytteenä, jonka yli n. 10 paino-%:n pitoisuus hartseissa vaikuttaa alentavasti näistä yhdistelmistä valettujen tuotteiden pintakiiltoon.

On havaittu, että kalsiummetasilikaatin määrät 60 paino-%:iin asti kokonaisyhdistelmästä, sekoitettuna PBT:n kanssa saivat pintoja, jotka olivat äärimmäisen sileitä, kiiltäviä ja erittäin yhtenäisiä.

Edelleen, kun tuotteita, jotka oli valettu PBT/lasi-; PBT/asbesti-seoksista, ja/tai näiden yhdistelmistä saatettiin alttiiksi vanhetusolosuhteille, joissa vallitsi korkea lämpötila, olivat tällaisen käsittelyn läpikäyneiden tuotteiden pinnat pahasti hajonneet ja syöpyneet, ts. niiden ulkonäkö muistutti pahoin ruostuneen rautalevyn pintaa. Täysin odottamattomasti polybutyleenitereftalaatin ja neulamaisten kalsiummetasilikaatin seoksesta valettu tuote samoissa olosuhteissa säilyi sileäpintaisena, kiiltävänä ja erittäin yhtenäisenä.

Neulamaista kalsiummetasilikaattia sekoitetaan erittäin läheisesti seokseen, joka sisältää polybutyleenitereftalaattia, edullisesti n. 2 - n. 75 paino-% kokonaisyhdistelmästä, vielä edullisemmin n. 10 - n. 65 paino-%. Lujiteainetta voi myös olla mukana, edullisesti n. 60 paino-%:iin asti kokonaisyhdistelmästä. Lasi-kuitujen lisäysmäärä on n. 5 - n. 30 paino-% kokonaisyhdistelmästä, ja asbesti-kuitujen määrä on edullisesti 30 paino-%:iin asti, edullisimmin n. 1 - n. 5 paino-% kokonaisyhdistelmästä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat haluttuja ominaisuuksia, joita saadaan käyttämällä neulamaista kalsiummetasilikaattia sekoitettuna polybutyleenitereftalaatti-hartsiin ja polybutyleenitereftalaattihartsiyhdistelmiin.

Esimerkki I

1 200 g dimetyylitereftalaattia ja 900 g 1,4-butaanididiolia sekoitetaan toistensa ja yhdessä sopivan katalyytin kanssa, kuten on kuvattu US-patentissa 2 465 319, katalyytin ollessa esim. sinkkiasetaatti-antimonitrioksidi tai lyijyoksidisinkkioksidi. Lämpötila nostetaan n. 200°C:seen, kun noin 80 paino-% metanolista on poistettu. Käytetään tyhjiötä ja nostetaan lämpötila 240-250°C:seen. Kun rajaviskositeetti on saavuttanut arvon 0,65-0,70 dl/g (8 %:n pitoisuus o-kloorifenolissa 25°C:ssa) poistetaan tyhjiö ja lisätään 90 g tetrabromiftaalihiappoanhydridiä ja 40 g antimonitrioksidia typpi-atmosfäärissä. Massaa sekoitetaan sitten 5-10 minuuttia ja syntynyt polymeeri poistetaan ja hakataan tavalliseen tapaan.

Tämä esimerkki esittää tyypillisen polybutyleenitereftalaatti-polymeerin valmistuksen käytettäväksi tässä keksinnössä.

Esimerkit II-XV

Polybutyleenitereftalaattihartsia, joka on valmistettu esimerkin I mukaisesti ja jonka rajaviskositeetti on 0,75 dl/g, lisätään 3,2 mm:n lasikuituihin (OCF-409AA); asbestikuituihin (Union Carbide Calidria grade 144) ja neulamaiseen kalsiummetasilikaattiin, jolloin saadaan testisekoituksia, jotka sisältävät n. 10-50 paino-% lasikuituja kokonaispainosta (yhdistettä on vaikea suulakepuristaa suuremmilla pitoisuuksilla), 10-30 % kokonaispainosta asbestikuituja (ei voida suulakepuristaa suuremmilla pitoisuuksilla) ja 10-60 % kokonaispainosta neulamaista kalsiummetasilikaattia. Sekoituksia sekoitetaan yksittäin rumpusekoittimessa 1 minuutti ja sitten suulakepuristimessa pakkosyöttämällä 25 mm:n yksiruuvisen suulakepuristimen läpi, jossa on säiesuulake.

Suulakepuristimen ja suulakkeen lämpötila on n. 260-266°C. Säikeet jauhe-
taan myllytyyppisessä sekoittimessa, kunnes ne läpäisevät harvan seulan (4,7 mm:n
silmäkoko tai pienempi). Yksittäiset seokset valetaan sitten 10 cm kiekkoiksi,
joiden paksuus on 3,2 mm ja kullekin tehdään valokaari-mittaukset (ASTM D-495).
Tulokset ovat seuraavat:

Polybutyleenitereftalaatti-yhdistelmien valokaari-mittaukset

Esimerkit	Yhdistelmä PBT/lasikuituja (%)	Valokaaren sieto (sekuntia)
II	90/10	145
III	80/20	131
IV	70/30	130
V	60/40	133
VI	50/50	132
	40/60 (yhdisteen suulakepuris- taminen vaikeata)	-
	PBT/asbesti-kuituja (%)	
VII	90/10	125
VIII	80/20	135
IX	70/30	130
	60/40 (ei voida suulakepuris- taa)	-
	PBT/CaSiO ₃ (%)	
X	90/10	139
XI	80/20	122
XII	70/30	141
XIII	60/40	146
XIV	50/50	169
XV	40/60	186

Nämä esimerkit osoittavat, että ei ole mahdollista ainoastaan ylittää valo-kaaren sieto, joka vaaditaan useimpiin sähköalan valusovellutuksiin (likimain 180 sekuntia) käyttämällä luonnollisesti lujittavaa kalsiummetasilikaattia, vaan lisäksi valokaaren sieto kasvaa tämän metasilikaatin pitoisuuden lisääntyessä, mikä on päinvastoin kuin mitä muilla lujiteaineilla saadut tulokset osoittavat.

On myös huomattava edellä sanotun lisäksi, että neulamainen kalsiummetasilikaatti on merkitsevästi vähemmän tiksotrooppinen kuin muut testatut lujiteaineet ja siitä syystä sitä voidaan sekoittaa kaupallisesti PBT:n kanssa oleellisesti suuremmin pitoisuuksin.

Esimerkit XVI-XX

Esimerkkien IV, IX ja XII hartsiyhdistelmiä, ts. PBT/30 paino-% lasikuituseosta, PBT/30 paino-% asbestikuituseosta ja PBT/30 paino-% neulamaista kalsiummetasilikaatti-seosta vastaavasti, käytetään virranjakajien kansien valamiseen käyttäen epäsymmetrisesti sijaitsevaa valuaukkoa samanlaisissa prosessiolosuhteissa. Lasi- ja asbestiyhdistelmät antavat pahoin vääntyneitä lopputuotteita, kun taas kalsiummetasilikaatti-yhdistelmillä saadut vääristymiset kaikki ovat kaupallisten standardien mukaisesti hyväksyttäviä.

Tehtiin 50/45/5 paino-%:inen PBT/kalsiummetasilikaatti/lasikuitusekoitus samalla tavalla kuin esimerkeissä II-XV ja sitä käytettiin valettaessa virranjakajankansia epäsymmetrisesti sijaitsevalla valuaukolla, kuten edellä kuvattiin. Valmiissa tuotteessa on havaittava vääristymä.

Edelliset esimerkit osoittavat, että kun lisäaineet, joilla on lujittava luonne, luontaisesti aiheuttavat anisotrooppista kutistumista tuotteissa, jotka on valmistettu käyttämällä epäsymmetrisesti sijaitsevaa valuaukkoa, toteuttaa neulamaisen kalsiummetasilikaatin käyttö samanaikaisesti lujiteaineen mekaaniset ominaisuudet poistaen samalla pääasiallisesti normaalisti tapahtuvan tuotteen kieroutumisen.

Päinvastoin on myös havaittu, että samalla kun jonkun lujiteaineen, kuten lasikuitujen tai asbestikuitujen korvaaminen kalsiummetasilikaatilla vähentää suuntautumista aiheutuvan vääristymisongelman vakavuutta, on niinkin pieni määrä kuin 5 % näitä lujiteaineita riittävä varmistamaan sen läsnäolon.

Esimerkki XXI

Esimerkin I polybutyleenitereftalaatti-polymeeriä sekoitetaan 60 paino-%:n kanssa, laskettuna kokonaisyhdistelmästä, neulamaista kalsiummetasilikaattia ja siitä valetaan 10 cm:n kiekkoja esimerkkien II-XV mukaisesti. Kiekkojen pinnat ovat sileitä, kiiltäviä ja erittäin yhtenäisiä, eivätkä ne ole erilaisia kuin kiekkoissa, jotka on tehty hartsista ilman täyteainetta. Niinpä matta-pintaa ei synny PBT-hartsiseoksilla, joissa on yli 10 % kalsiummetasilikaattia, kuten aikaisempien oppien perusteella odottaisi.

Esimerkit XXII-XXVI

Esimerkin I polymeeriä sekoitetaan eri painoprosenttimäärien kanssa, laskettuna kokonaisyhdistelmästä, neulamaista kalsiummetasilikaattia, lasikuituja (OCF-409), asbestikuitujen ja niiden seosten kanssa samalla tavalla kuin esimerkeissä II-XV. ASTM tyyppi 1 vetokoenäytteitä (kuvattu D638:ssa) valetaan näistä yhdistelmistä ja sijoitetaan kiertoilma-uuniin 200°C:seen 100 tunniksi.

Tulokset ovat seuraavat:

		Vanhetus korkeassa lämpötilassa			
Esimerkki	PBT (p.%)	Kalsiummeta-silikaattia	Lasikuituja (OCF-409)	Asbesti-kuituja	Havainnot
XXII	70	-	-	30	vakavaa pinnan syöpymistä
XXIII	70	-	30	-	vakavaa pinnan syöpymistä
XXIV	70	30	-	-	ei syöpymistä, sileä, kiiltävä pinta
XXV	60	30	10	-	ei syöpymistä, sileä, kiiltävä pinta
XXVI	60	30	5	5	ei syöpymistä, sileä, kiiltävä pinta

Edellä olevat esimerkit osoittavat, että suuret neulamaisen kalsiummetasilikaatin pitoisuudet PBT-hartsissa eivät ainoastaan anna sileitä, kiiltäviä ja erittäin yhtenäisiä pintoja niistä valetuille tuotteille (valuilmiö), vaan yllättäen säilyttävät nämä erittäin halutut pintaominaisuutensa kovissa vanhetusolosuhteissa, joissa vallitsee korkea lämpötila (terminen kestävyysilmiö).

Esimerkki XXVII

Tetrabromiftaalihapon anhydridiä ja antimonitrioksidia (6,5 ja 3 % laskettuna polybutyleenitereftalaatin painosta) lisätään esimerkin I monomeeriseokseen ja polymerointi suoritetaan samalla tavalla kuin esimerkissä. Lasikuituja ja neulamaista kalsiummetasilikaattia, vastaavasti 30 ja 10 paino-% kokonaisyhdistelmästä, sekoitetaan mukaan sekoittamalla rummussa 1 minuutti ja sitten suulakepuristimessa pakkosyöttämällä 2,5 cm:n yksiruuvisen suulakepuristimen läpi, jossa on säiesuulake. Suulakepuristimen ja suulakkeen lämpötilat olivat väliltä 260-266°C. Säikeet jauhettiin myllytyyppisessä sekoittimessa läpäistäkseen harvan seulan (4,7 mm:n silmäkoko tai pienempi). Näytetangoilla (pituus 15 cm, leveys 1,3 cm ja paksuus 0,3 cm), jotka oli valettu tästä yhdistelmästä, oli merkittävästi parantuneet tulenkestävyysominaisuudet.

Sentähden on huomattu, että myös tulenestoaaineita voidaan lisätä keksinnön mukaisiin polymeeri-yhdistelmiin. Edullisin näistä on seos, jossa on aromaattisia halogenideja yhdessä ryhmän Vb (otettuna alkuaineiden jaksottaisesta taulukosta, joka on esitetty teoksessa Advanced Inorganic Chemistry, Cotton ja Wilkerson, Interscience Publishers, 1962) metallia sisältävän yhdisteen kanssa, kuten on täydellisemmin kuvattu FI-patenttihakemuksessa 2372/70.

Muita lisäaineita ulkonäön ja ominaisuuksien parantamiseksi voidaan yhdistää keksinnön mukaisiin valuhartsi-yhdistelmiin, kuten väriaineita, pehmentimiä, stabiloivia aineita, kovettimia ja niiden kaltaisia.

Lyhyesti sanottuna on keksitty, että neulamaisen kalsiummetasilikaatin yhdistäminen valuhartseihin, jotka sisältävät polybutyleenitereftalaattia, 1) parantaa valokaaren sietoa metasilikaatin pitoisuuden kasvaessa niistä valetuissa tuotteissa, 2) vähentää merkittävästi anisotrooppista kutistumista tuotteissa, jotka on valettu käyttäen epäsymmetrisesti sijaitsevaa valuaukkoa ja 3) ei anna ainoastaan sileitä, kiiltäviä ja erittäin yhtenäisiä pintoja suurilla kalsium-metasilikaatti-pitoisuuksilla, vaan myös säilyttää nämä halutut pintaominaisuudet vanhetusolosuhteissa, joissa on korkea lämpötila.

Patenttivaatimukset:

1. Tereftaalihapon tai dimetyylitereftalaatin ja 1,4-butaanidiolin reaktiotuotteesta, jonka rajaviskositeetti on noin 0,2-1,5 dl/g määritettynä 8 %:n polymeeripitoisuudessa o-kloorifenolissa 25°C:ssa, ja mahdollisesti lujiteaineesta ja/tai tulenestoaineesta koostuva valuharts, jolla on parannettu valokaaren sieto, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 2-75 paino-% koostumuksen painosta laskettuna neulamaista kalsiummetasilikaattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valuharts, t u n n e t t u siitä, että se sisältää neulamaista kalsiummetasilikaattia noin 10-65 paino-% koostumuksen painosta.

Patentkrav:

1. Formningsharts med förbättrad ljusbågshärdighet bestående av en reaktionsprodukt av tereftalsyra eller av dimetyylitereftalat och 1,4-butandiol med en gränsviskositet av cirka 0,2-1,5 dl/g mätt vid 8 %:ig polymerhalt i o-klorfenol vid 25°C, och eventuellt av ett armeringsmedel och/eller av ett brandskyddsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller ca 2-75 vikt-% acikulärt kalciummetasilikat räknat på vikten av kompositionen.

2. Formningsharts enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller ca 10-65 vikt-% acikulärt kalciummetasilikat av kompositionens vikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 2372/70 (C 08 L 67/02).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 934 718 (C 08 g 39/02), 2 017 688 (C 08 g 39/02).