



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 L 67/02  
C 08 L 33/06  
C 08 J 5/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

**644 617**

⑳ Gesuchsnummer: 1927/79

⑦③ Inhaber:  
E.I. Du Pont de Nemours & Company,  
Wilmington/DE (US)

㉑ Anmeldungsdatum: 27.02.1979

③① Priorität(en): 28.02.1978 US 882219  
05.02.1979 US 009295

⑦② Erfinder:  
Edward Johnson Deyrup, Northeast/MD (US)

㉒ Patent erteilt: 15.08.1984

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.08.1984

⑦④ Vertreter:  
R. A. Maspoli, R. Siebert, Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Zusammensetzung auf der Basis von Polyäthylenterephthalat -Homo oder -Copolymerisat.**

⑤⑦ Die Polyäthylenterephthalatharz enthaltende Zusammensetzung weist einen Füllstoff und/oder ein Verstärkungsmaterial, ein ausgewähltes Natrium- oder Kaliumsalz einer Kohlenwasserstoffsäure oder ein Salz eines ausgewählten organischen Homo- oder Copolymeren, das Carboxylseitengruppen enthält, und einen ausgewählten organischen Ester auf. Formgegenstände aus diesen Zusammensetzungen weisen bei Formung bei Temperaturen unter 110°C, insbesondere unter 100°C einen hohen Glanz auf.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Zusammensetzung auf der Basis von Polyäthylenterephthalat-homo- oder copolymerisat, enthaltend

- A) ein Polyäthylenterephthalat-homo- oder -copolymerisat mit einer nach ASTM D-2857 bestimmten, inhärenten Viskosität von mindestens 0,4,  
 B) 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, Verstärkungs- und/oder Füllstoffmaterial,  
 C) ein auf einem organischen Homo- oder Copolymeren basierendes Material in einer Menge, um der Zusammensetzung aus A, B und C ein  $\Delta H_H/\Delta H_C$ -Verhältnis von kleiner 0,25 zu verleihen, wobei das genannte Material teilweise oder ganz neutralisierte Na- oder K-Salze von organischen Homo- oder Copolymeren mit anhängenden bzw. Seiten-Carboxylgruppen umfasst,  
 D) eine Verbindung in einer Menge, um einen Tpk-Wert von mindestens 4°C niedriger als der Tpk-Wert eines Gemisches der Bestandteile A, B und C ergeben, wobei diese Verbindung ein organischer Ester ist, abgeleitet von einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, enthaltend 1 bis 3 Carboxylgruppen und einem Alkohol der Formel  $HO-(R''O)_yR'''$ , worin R'' ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und R'''-H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und, falls R'''-H bedeutet,  $y$  eine ganze Zahl von 2 bis 15 ist und falls R''' ein Kohlenwasserstoffrest ist,  $y$  eine ganze Zahl von 1 bis 15 darstellt.

2. Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Farbstoffe bzw. Färbemittel, Entformungsmittel, Antioxidantien, Ultraviolettlichtstabilisatoren, flammhemmende bzw. flammverzögernde Mittel und Zusätze, die die physikalischen Eigenschaften verbessern, enthält, wobei derartige Zusätze Epoxyverbindungen umfassen, die in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch der Zusammensetzung, vorliegen.

3. Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1, in der der Bestandteil C das Natrium- oder Kaliumsalz eines Copolymeren eines Olefins und von Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

4. Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1, in der der Bestandteil C das Natriumsalz eines Copolymeren von Äthylen und Methacrylsäure ist, worin mindestens 30% der Carboxylgruppen durch Natrium neutralisiert sind.

5. Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 3, in der der Bestandteil D ein Ester ist, abgeleitet von einer Kohlenwasserstoffcarbonsäure mit 1 oder 2 Carboxylgruppen und mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem aliphatischen Alkohol nach Anspruch 1.

6. Zusammensetzung gemäss einem der Patentansprüche 1, 3 oder 5, in der der Bestandteil B eine Glasfaser ist.

7. Zusammensetzung gemäss einem der Patentansprüche 1, 3 oder 5, in der der Bestandteil B eine Glasfaser ist und die 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Epoxyverbindung enthält.

8. Zusammensetzung gemäss einem der Patentansprüche 1, 3 oder 5, in der der Bestandteil B Glimmer ist.

9. Zusammensetzung gemäss einem der Patentansprüche 1, 3 oder 5, in der der Bestandteil B ein Gemisch von Glasfasern und Glimmer ist.

10. Verwendung der Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern, wobei die Zusammensetzung erschmolzen und in einer Form mit einer Oberflächentemperatur von bis zu 110°C geformt wird.

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyäthylenterephthalat-Homo- oder Copolymerisat.

Es ist günstig die Festigkeit von aus Polyäthylenterephthalatharz geformten Gegenständen durch Anwendung von Verstärkungsmaterialien wie Glas-, Asbestfasern oder anderen faserartigen Mineral-Materialien mit einem Kupplungsmittel in dem Harz zu erhöhen. Darüberhinaus reicht es manchmal aus, den Modul durch Anwendung eines Füllstoffs, wie Perlen oder Kügelchen oder eines Minerals mit geringem Abmessungs- bzw. Seitenverhältnis in dem Harz zu erhöhen. Bisher war es jedoch notwendig, sehr hohe Formtemperaturen in der Grössenordnung von 130°C zu verwenden, um aus derartigen verstärkten oder Füllstoffe enthaltenden Harzen Formgegenstände mit glänzender bzw. glatter Oberfläche zu erhalten, die keine raue Textur aufwiesen. Wurden diese hohen Formtemperaturen nicht verwendet, so wiesen die Formgegenstände eine raue Oberfläche mit geringem Glanz auf. Man nimmt an, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylenterephthalat unter etwa 130°C zu gering ist, um zu einem Formkörper mit guten Oberflächencharakteristika zu führen. Zwar können bei Formungstemperaturen von 130°C oder darüber gute Oberflächencharakteristika erzielt werden, jedoch ist die Anwendung derartiger Temperaturen auf dem Formungsgebiet nicht durchführbar, da die meisten Formen mit Wasser erwärmt werden und Temperaturen von nur etwa 85 bis 110°C reichen.

Einige wenige Formungsvorrichtungen bedienen sich Heizeinrichtungen, wie Öl, zur Erzielung von Temperaturen über 85 bis 110°C, jedoch ist deren Anwendung im allgemeinen umständlich und darüberhinaus erreichen auch sie nicht allgemein derartige Temperaturen oder erreichen sie durch unzulängliche Kernbildung in ungleichmässiger Weise. Wegen dieser Erhitzungsprobleme hat es sich praktisch als ungünstig erwiesen, diese Hochtemperatur-Formungsvorrichtungen für verstärkte oder mit Füllstoffen versehene Polyäthylenterephthalatharze zu verwenden.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einer verstärkten und/oder Füllstoffe enthaltenden Zusammensetzung auf der Basis von Polyäthylenterephthalatharz, die bei Formtemperaturen unterhalb 110°C unter Bildung eines Formkörpers mit einer glatten und glänzenden Oberfläche geformt werden kann. Die erfindungsgemässen verstärkten und/oder füllstoffhaltigen Zusammensetzungen auf der Basis von Polyäthylenterephthalatharz befriedigen dieses Bedürfnis.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung ist im vorangehenden Patentanspruch 1, ihre Verwendung im Patentanspruch 10 charakterisiert.

Bei dem in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthaltenen Polyäthylenterephthalat handelt es sich um eines mit einer inhärenten nach ASTM D-2857 bestimmten Viskosität von mindestens 0,4. Das Polyäthylenterephthalat weist vorzugsweise eine obere Grenze für die inhärente Viskosität von etwa 1,2 auf. Die inhärente Viskosität misst man in einem 3:1-Volumenverhältnis von Methylenchlorid und Trifluoressigsäure bei 30°C. Die Konzentration des zur Bestimmung der inhärenten Viskosität verwendeten Polyäthylenterephthalats beträgt 0,5 g pro 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit. Die Messung erfolgt nach ASTM D-2857. Das Polyäthylenterephthalat kann geringere Mengen anderer Comonomerer enthalten, wie Diäthylenglykol oder Glutarsäure.

Die hier verwendeten Verstärkungs- und/oder Füllstoffmaterialien umfassen insbesondere Glasfasern, Glasperlen, Aluminiumsilikat, Asbest, Glimmer und dergleichen oder Kombinationen davon, wie z.B. ein Gemisch von Glimmer und Glasfasern.

Materialien, die in einer ausreichenden Menge vorhanden sind, um den erfindungsgemässen Zusammensetzungen ein  $\Delta H_H/\Delta H_C$ -Verhältnis von unter 0,25 zu verleihen (vorstehend definierte Komponente C) umfassen, die Natrium-

oder Kaliumsalze von organischen Homo- oder Copolymeren mit anhängenden, bzw. Seiten- Carboxylgruppen beispielsweise von Olefinen und Acryl- oder Methacrylsäuren oder Copolymeren von aromatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid. Vorzugsweise schliessen diese Materialien die Natrium- oder Kaliumsalze von Äthylen/Methacrylsäure-Copolymeren (einschliesslich sowohl der gänzlich als auch der teilweise neutralisierten Salze, z.B. zu mindestens etwa 30% neutralisiert) und das Natriumsalz von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (einschliesslich sowohl der gänzlich als auch der teilweise neutralisierten Salze, z.B. zu mindestens etwa 30% neutralisiert) ein. In den vorstehend aufgeführten Copolymeren beträgt der Rest des Olefins oder aromatischen Olefins gewöhnlich 50 bis 98 Gew.-% des Copolymeren und vorzugsweise 80 bis 98%. Ein besonders bevorzugtes Material ist das Natriumsalz des Äthylen/Methacrylsäure-Copolymeren. Die Copolymeren können mittels einer üblichen Hochdruck-Polymerisationstechnik hergestellt werden.

Bevorzugte organische Ester des Bestandteils D sind solche, in denen die aliphatischen Carbonsäuren Kohlenwasserstoffsäuren mit 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Carboxylgruppen sind und 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und die Alkohole aliphatisch sind. Mit anderen Worten sind die Gruppen R in den Alkoholen Alkyl oder Alkylen, je nach der speziellen Gruppe R. Es ist auch bevorzugt, dass, falls die Carbonsäuren 2 oder mehrere Carboxylgruppen enthalten, alle Carboxylgruppen unter Bildung von Esterbindungen (COO) umgesetzt sind, d.h. es liegen keine freien Carboxylgruppen in dem Ester vor. Vorzugsweise werden auch alle Hydroxylgruppen der Alkohole unter Bildung von Esterbindungen (COO) umgesetzt, d.h. in dem Ester liegen keine freien Hydroxylgruppen vor.

Spezielle Verbindungen, die unter diese Definitionen fallen, sind im folgenden aufgeführt (die Zahl in Klammern nach jeder Verbindung stellt die Anzahl der Centigrade dar, um die 1 Gew.-% der, bezogen auf das Polyäthylenterephthalat vorhandenen Verbindung, in dem verstärkten oder gefüllten Polyäthylenterephthalat den Tpk verringert): Butylcarbitoladipat (2,9), Triäthylenglykolcaprat-caprylat (2,7).

Die Bestandteile C und D in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen ermöglichen die Erzielung von Formgegenständen mit grossem Oberflächenglanz bei Formungstemperaturen unter 110°C, insbesondere unter 100°C, dadurch dass sie die Kristallisationsgeschwindigkeit des Polyäthylenterephthalats erhöhen. Man nimmt an, dass der Bestandteil C vorwiegend dazu beiträgt, die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, wohingegen angenommen wird, dass der Bestandteil D in erster Linie die Mobilität des Polyäthylenterephthalat im unterkühlten Zustand durch Verringerung der Viskosität des unterkühlten Gemischs verbessert. Beides ist notwendig, um bei den aus der Zusammensetzung geformten Gegenständen einen hohen Glanz zu erzielen:

Bei der Menge des Bestandteils C in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen handelt es sich um eine Menge, die zu einem  $\Delta H_H / \Delta H_c$  Verhältnis der Zusammensetzung von weniger als 0,25 führt. Um das  $\Delta H_H / \Delta H_c$  Verhältnis zu ermitteln, wird Polyäthylenterephthalat bei 70°C zu Stäben von 0,16 cm (1/16 inch) Dicke geformt. Die Stäbe werden erwärmt und bei einer Temperatur zwischen 95 und 120°C wird eine Exotherme (bezeichnet als  $\Delta H_H$ ) auf einer Differential-Abtast-Calormeterzelle (DSC) festgestellt, die sich an einer Vorrichtung zur thermischen Differentialanalyse (DTA) (Du Pont 900) befindet. Der Stab wird auf 290°C erwärmt (die Temperatur liegt über dem Schmelzpunkt) und die geschmolzene Probe wird mit 10°C/Min. gekühlt. Eine weitere Exotherme bei etwa 200-220°C (bezeichnet als  $\Delta H_c$ )

stellt die Exotherme dar, die man beim Einfrieren der Probe erhält. Es wurde gefunden, dass das  $\Delta H_H / \Delta H_c$  Verhältnis eine zweckmässige Messmethode für den Kristallisationsgrad darstellt.

Der Tpk Wert der erfindungsgemässen Zusammensetzung stellt die Temperatur dar, bei der sich während des im vorstehenden Absatz genannten Erwärmungszyclus am raschesten Wärme entwickelt. Wie vorstehend festgestellt, handelt es sich bei der Menge des Bestandteils D in der erfindungsgemässen Zusammensetzung um eine Menge, die den Tpk Wert der Zusammensetzung um mindestens 4°C im Vergleich mit dem einer identischen Zusammensetzung, die den Bestandteil D nicht enthält, verringert.

Die oberen Grenzen der Mengen der Bestandteile C und D sind nicht kritisch. Jedoch können mit zunehmenden Mengen die physikalischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Im allgemeinen liegt die obere Menge die für einen beliebigen Bestandteil verwendet wird, bei etwa 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyäthylenterephthalats, wohingegen die untere Grenze bei etwa 1% liegt. Für die bevorzugte Komponente C, die Salze von Äthylen/Methacrylsäure-Copolymeren, liegt die obere Grenze der vorhandenen Menge bei etwa 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyäthylenterephthalats, wohingegen die untere Grenze bei etwa 0,5% liegt, jedoch wird vorzugsweise eine Menge von 2 bis 7% verwendet.

Zusätzlich zu den vorstehend diskutierten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Zusätze enthalten, die üblicherweise bei Polyesterharzen verwendet werden, wie Farbstoffe bzw. Färbemittel, Entförmungsmittel, Antioxidantien, Ultraviolettstabilisatoren, flammhemmende bzw. flammverzögernde Mittel und dgl. Zusätze, die die physikalischen Eigenschaften verbessern, wie die Zugfestigkeit und die Dehnung, können ebenfalls verwendet werden; derartige Zusätze umfassen beispielsweise Epoxyverbindungen (z.B. eine Epoxyverbindung, gebildet aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin), die insbesondere in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung vorliegen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen stellt man her durch Vermischen der Bestandteile miteinander, in jeglicher zweckmässigen Weise. Weder die Temperatur noch der Druck sind kritisch. Beispielsweise kann das Polyäthylenterephthalat trocken in jeder geeigneten Mischvorrichtung oder Trommel mit den Bestandteilen B, C und D vermischt werden und das Gemisch wird schmelzextrudiert. Das Extrudat kann geschnitten bzw. zerstückelt werden und mit dem Verstärkungsmittel vermischt werden, worauf dieses Gemisch schmelzextrudiert wird. Zweckmässiger können alle Bestandteile trocken in jedem geeigneten Mischer oder jeder geeigneten Trommel vermischt, und das Gemisch dann schmelzextrudiert werden.

Das folgende Beispiel beschreibt die beste Durchführungsform der Erfindung. Das Verhältnis  $\Delta H_H / \Delta H_c$  und der Tpk Wert wurden wie vorstehend bestimmt, während der Glanz der geschmolzenen Probe mittels eines Gardner Multi Angle Gloss (Modell GG-9095) gemessen wurde, der auf einen in den Beispielen angegebenen Winkelgrad eingestellt wurde.

#### Beispiel

Trockenes Polyäthylenterephthalat (PET) mit einer inhärenten Viskosität von etwa 0,6 wurde manuell mit 25% (bezogen auf das Gesamtgewicht) OCF 277B-Glasfasern, 5,7% (bezogen auf das Gewicht von PET) Äthylen/Methacrylsäurecopolymerem (85/15 Gew.-%), das zu 60% mit Natrium neutralisiert worden war (bei dem es sich um den hier definierten Bestandteil C handelt) und mit 5,7% (bezo-

gen auf das Gewicht von PET) Triäthylenglykolcaprylat-caprylat (bei dem es sich um den hier definierten Bestandteil D handelt), 0,6% (bezogen auf das Gesamtgewicht) des Produkts von Bisphenol A und Epichlorhydrin und 0,3% (bezogen auf das Gesamtgewicht) eines phenolischen Antioxidans vermischt. Der Bestandteil C ergab einen Tpk-Wert von 0,16 und der Bestandteil D ergab einen Tpk-Wert von 15,4° niedriger als der Tpk-Wert eines Gemischs der anderen Bestandteile.

Das resultierende Gemisch wurde anschliessend durch eine 5,08 cm (2 inch) zweistufige Einschraubenstrangpresse bei einer Schmelztemperatur von 285°C und einem Vakuum von 71,1 cm (28 inch) extrudiert. Der extrudierte Strang wurde geschnitten und die resultierenden Harzpellets wurden in einem Vakuumofen während etwa 16 Stunden bei 110°C getrocknet. Die Harzpellets wurden anschliessend zu Trinkbechern geformt, die 9,2 cm hoch waren, am oberen Ende einen Durchmesser von 7,5 cm, am Boden einen Durch-

messer von 5,5 cm und eine Wandstärke von 0,19 cm aufwiesen. Die Schmelztemperatur in der Formungsvorrichtung betrug 295°C, wohingegen die Oberflächentemperatur der Form 85°C betrug, bei einer Zykluszeit von 1020.

5 Der Glanz wurde bei einem Winkel von 60° mit dem Gardner-Multi-Angle-Gloss-Meter (Modell GG-9095) mehrfach für jede Probe gemessen. Der Glanz wurde entlang dem Umfang des Trinkbeckers  $\frac{1}{3}$  wegab vom oberen Ende gemessen. Die höchste Ablesung betrug 64 und die niedrigste  
10 Ablesung 50.

In einem Vergleichsversuch wurden die gleichen Bestandteile verwendet, wobei jedoch kein Triäthylenglykolcaprylat-caprylat eingesetzt wurde. Die höchste erhaltene Glanzablesung betrug 20 und die niedrigste 15. Auch musste der  
15 Formungszyklus auf 10/20 Sekunden Einspritzung über die Haltezeit erhöht werden, um die Teile aus der Form entnehmen zu können. Es ist so ersichtlich dass der Bestandteil D benötigt wird, um wesentlich höhere Glanzwerte zu erzielen.