



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 58504
UTLÄGGNINGSSKRIFT

(45) Patentti julkaisi 10.02.1981
Patent meddelat

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ C 08 L 67/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	3387/71
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.11.71
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	26.11.71
(41) Tulit julkaistui — Blivit offentlig	28.05.72
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	27.11.70
USA(US)	93511

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

(72) John Stephen Gall, North Haledon, New Jersey, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Lujitettu polyalkyleenitereftalaattipuristusharts, jolla on vähentynyt palamistaipumus ohuissa osissa - Förstärkt sprutharts av polyalkylen-tereftalat med förminskad förbränningsbenägenhet i tunna delar

Keksinnön kohteena on puristusharts, jolla on vähentynyt palamistaipumus sen ollessa puristettuna esineeksi, jossa ainakin osalla esinettä paksuus on pienempi kuin noin 3,2 mm, joka harts, käsittää hyvin sekoitettuna seoksena polyalkyleenitereftalaattia, nimittäin polypropyleenitereftalaattia, tai polybutyleenitereftalaattia, jonka polyalkyleenitereftalaatin **rajaviskositeetti on noin 0,2 - 1,2 dl/g**, lujiteainetta, aromaattista halogenidia, joka on stabiili polyalkyleenitereftalaatin sulatuskäsittelyssä tarvittavassa lämpötilassa, ja joka hajoo polyalkyleenitereftalaatin palamislämpötilassa ja ryhmän Vb metallia sisältävää yhdistettä, jolloin aromaattisen halogenidin halogeenin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen ryhmän Vb metallin painosuhde on noin 0,3 - 4.

Tutkimukset lujitetuilla polypropyleenitereftalaatti- ja polybutyleenitereftalaatti-puristushartseilla ovat osoittaneet niiden olevan yllättävästi parempia kuin vastaavalla tavalla lujitettu polyetyleenitereftalaatti useiden tärkeiden käsittely- ja tuoteominaisuuksien suhteen. Esimerkiksi polypropyleenitereftalaattia ja polybutyleenitereftalaattia voidaan muovata ja muokata alemmissa lämpötiloissa,

niillä on lyhyempi jaksoaika muotissa eivätkä ne tarvitse, kuten polyetyleenitereftalaatti, kidealkioita kiteytymisen alkuunpanemiseen, eikä niihin tarvitse sisältyä irroitusta muotista irrottamiseen. Lujitetuilla polypropyleenitereftalaatti- ja polybutyleenitereftalaatti-puristushartseilla on lisäksi vastavasti suuremmat vetolujuus-, alemmat veden absorptio- ja paremmat viruvuusominaisuudet kuin vastaavalla tavalla lujitetulla polyetyleenitereftalaatilla. Polypropyleenitereftalaatti- ja polybutyleenitereftalaatti-puristushartsit, jotka on esitetty yhdessä polyetyleenitereftalaatin kanssa US-patentissa 2 465 319, ovat käyttöominaisuuksiltaan ratkaisevasti edullisempia kuin polyetyleenitereftalaatti ja ne ovatkin sen vuoksi sulkeneet muut polyalkyleenitereftalaatit miltei kokonaan pois. Polypropyleenitereftalaatin ja polybutyleenitereftalaatin paremmat käsittely- ja fysikaaliset ominaisuudet tekevät ne kaupallisesti halutummiksi, ja niiden käyttömahdollisuudet ovat laajemmat kuin polyetyleenitereftalaatin.

Näillä puristushartseilla on kuitenkin yksi huomattava haitta - ne ovat syttyviä. On varsin merkittävää, että monien tärkeiden lujite-aineiden, kuten lasin läsnäolo pikemminkin kohottaa kuin vähentää näiden puristushartsien palamisnopeutta. Koska lujiteaineilla on välitön vaikutus näiden puristushartsien fysikaalis-mekaanisiin ominaisuuksiin, ovat monet kaupallisesti edulliset sovellukset poissa laskuista.

FI-patenttihakemus no 2372/70 esittää tuotetta ja menetelmää polypropyleenitereftalaatin tai polybutyleenitereftalaatin ja lujiteaineen muodostaman, hyvin sekoitetun seoksen palamistaipumuksen vähentämiseksi. Tämä tulos saavutetaan sisällyttämällä seokseen aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen yhdistelmää. Mainitun hakemuksen edullisessa suoritusmuodossa aromaattista halogenidia on läsnä noin 3,3 - 16 paino-% hartsin painosta, laskettuna halogenidina, ja ryhmän Vb metallia sisältävää yhdistettä on läsnä noin 0,7 - 10,0 paino-% hartsin painosta, laskettuna ryhmän Vb metallina; lisäksi aromaattisessa halogenidisä käytettävissä olevan halogeenin painosuhte ryhmän Vb metallia sisältävässä yhdisteessä käytettävissä olevaan ryhmän Vb metalliin on noin 0,3 - 4. Edullisimissa suoritusmuodoissa tämä viimeksimainittu alue on noin 0,46 - 2,0.

On huomattu, että tämä lisäaineiden yhdistelmä sisällytettynä polypropyleenitereftalaatin tai polybutyleenitereftalaatin ja vahvistusaineen hyvin sekoitettuun seokseen sekä vähentää huomattavasti siitä puristettujen esineiden palamista ja palamisen aiheuttamaa tippumista. Itse asiassa edellä viitatussa patenttihakemuksessa ilmenevä koetulosten yhteenveto osoittaa palamisnopeuden pienenemisen vertailunäytteen arvosta 5,8 cm minuutissa, jolloin tapahtuu tippumista, joka näyte sisältää polybutyleenitereftalaattia ja 30 % lasikuitulujitetta, arvoon alle 2,8 cm minuutissa, jolloin ei tapahdu tippumista, näytteissä, jotka sisältävät polybutyleenitereftalaattia ja 30 % lasikuitulujitetta ja lisäksi eri suuruusmääriä aromaattista halogenidia ja ryhmän Vb metallia sisältävää yhdistettä edellä mainitussa edullisessa painosuhteessa.

On kuitenkin huomattu, että määrättyissä eristetyissä olosuhteissa, erityisesti silloin kun suhteellisen ohuita esineitä tai esineiden osia, jotka on puristettu edellä mainitun patenttihakemuksen ohjeiden mukaan, alistetaan polttokokeisiin jäljempänä lähemmin kuvatulla tavalla, palamisnopeus pienenee, mutta vielä esiintyy huomattavaa tippumista. Suhteellisen ohuilla esineillä erityisolosuhteet esiintyivät siinä tapauksessa, että näytteitä vanhennetaan ennen polttoa. Myöhempi tutkimus on osoittanut, että tippumista tapahtuu aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen läsnäolosta huolimatta, jos esineiden tai esineiden osien paksuus on pienempi kuin noin 3,2 mm ja jos puristetussa esineessä läsnäolevan lujiteaineen koko on sellainen, että pituuden suhde halkaisijaan on yli noin 50:1.

Esillä olevan keksinnön mukaan nämä pulmat ratkaistaan valmistamalla vähentyneen palamistaipumuksen omaavaa puristushartsia, joka sisältää 2-60 paino-% laskettuna koko koostumuksen painosta lujiteainetta, jonka kuitujen pituuden suhde halkaisijaan aineen ollessa puristetussa esineessä on pienempi kuin noin 50:1, ja että hartsi sisältää 0,75-15 paino-% laskettuna koko koostumuksen painosta täydennyslujiteainetta, jonka kuitujen pituuden suhde halkaisijaan aineen ollessa puristetussa esineessä on suurempi kuin noin 50:1.

Tämän keksinnön mukaisten puristushartsien perusaine on polypropyleenitereftalaatti tai polybutyleenitereftalaatti. Näitä polymeerejä, jotka ovat US-patentissa 2 465 319 kuvattua yleistä tyyppiä, voidaan valmistaa 2-emäksisen hapon, kuten tereftaalihapon tai tereftalaattihapon dialkyyliesterin (erityisesti dimetyylitereftalaatin), ja diolien, joissa on 3 ja 4 hiiliatomia, reaktiotuotteesta. Sopivia dioleja ovat 1,3-propaanidioli, 1,2-propaanidioli, 1,4-butaanidioli, 1,3-butaanidioli, 1,2-butaanidioli, 2,3-butaanidioli ja niiden tapaiset.

Valmistettaessa tässä keksinnössä käytettyjä polymeerejä, so. polypropyleeni- tai polybutyleenitereftalaattia, valmistetaan sopiva bis(hydroksialkyyli)tereftalaatti välituotteena. Bis(hydroksialkyyli)tereftalaattia voidaan valmistaa saattamalla tereftaalihapon dialkyyliesteri, jossa alkyyli- ja radikaalit voivat sisältää 1-7 hiiliatomia, reagoimaan edellä kuvattujen diolien kanssa moolisuhteessa noin 1:2. Diolia tulisi edullisesti käyttää yli 1,5 moolia yhtä tereftalaattijohdannaisen moolia kohti, koska käytettäessä tällaisia määräsuhteita alkuvaihtoe-steröinti tapahtuu nopeammin ja täydellisemmin.

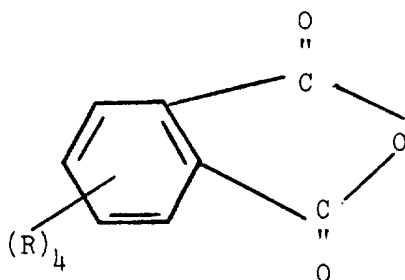
Esteröintireaktio suoritetaan korotetuissa lämpötiloissa ja ilmakehän paineessa, alipaineessa tai ylipaineessa. Reaktion lämpötila voi vaihdella noin reaktioseoksen kiehumislämpötilasta aina 250°C:seen asti. Polypropyleenitereftalaatin ja polybutyleenitereftalaatin **rajaviskositeetin** tulee olla noin 0,2-1,2 dl/g, edullisesti noin 0,5-1,0 dl/g.

Polymeriperusaineen valmistamisen jälkeen lujiteaineet voidaan sekoittaa siihen perusteellisesti käyttämällä sekoittamista kuivana tai sulatteena, sekoittamista suulakepuristimissa, kuumennetuilla teloilla tai muun tyyppisissä sekoituslaitteissa. Haluttaessa lujiteaineet voidaan sekoittaa monomeerien kanssa polymerointireaktiossa sikäli kuin polymerointireaktio ei siitä kärsi. Vaihtoehtoisesti lujiteaine voidaan lisätä polymeroinnin jälkeen ennen suulakepuristusta. Käyttökelpoisia lujiteainetyyppejä ovat mm. lasikuidut (katkotut tai yhtäjaksoiset roovit), asbestikuidut, selluloosakuidut, puuvillakudospaperi, synteettiset kuidut, metallijauheet ja niiden tapaiset. Suositeltuja vahvistusaineita ovat lasikuidut. Lujiteaineen määrä voi olla noin 2 - 60 paino-%, edullisesti noin 5 - 40 paino-% laskettuna koko puristusseoksesta. Tämän keksinnön mukaisiin puristushartseihin voidaan sisällyttää muita, ulkonäköä ja ominaisuuksia parantavia lisäaineita, kuten väriaineita, plastisoimisaineita, stabilisoimisaineita, kovetusaineita ja niiden tapaisia.

Lujitettujen polypropyleenitereftalaatti- ja polybutyleenitereftalaattipuristushartsien palamis- ja tippumisominaisuuksia kokeiltiin seuraavalla koemennettelmällä: Näytekappaletta, jonka pituus on 15,24 cm, leveys 1,27 cm ja paksuus joko 1,6 mm tai 3,2 mm, ja jonka suurin ulottuvuus on pystysuunnassa, riiputetaan pinteeseen avulla toisesta päästään. Puuvillavanua asetetaan 30,5 cm ripustetun näytteen alapuolelle liekehtivien osasten tippumisen koestamiseksi. Bunsen-poltin, jonka putken halkaisija on 9,5 mm ja sinisen liekin pituus 19,1 mm, sijoitetaan ripustetun näytteen alapuolelle niin, että näytteen alapää on 9,5 mm polttimen putken yläpään yläpuolella. Koestusliekki pidetään paikoillaan 10 sekuntia, viedään pois, ja jos näytteen liekehtivä tai hehkuva palaminen lakkaa 30 sekunnin kuluessa sen jälkeen kun koestusliekki on poistettu, niin liekki pannaan uudelleen näytteen alle 10 sekunnin ajaksi välittömästi sen jälkeen kun näytteen liekehtivä tai hehkuva palaminen lakkaa. Palamisnopeus lasketaan niiden cm:ien lukumääränä, joka näyte palaa sekä Bunsen-liekin polttamana tai itsestään palavana yhden minuutin kuluessa. Lujitetulla polypropyleenitereftalaatilla tai polybutyleenitereftalaatilla katsotaan olevan vähentynyt palamistaipumus, jos edellä mainituissa palamisolosuhteissa palamisnopeus on pienempi kuin 2,8 cm minuutissa ja ellei tapahdu liekehtivien osasten tippumista.

Aine katsotaan itsestään sammuvaksi, jos se edellä esitetyn kokeen mukaan ei jatka palamista 30 sekuntia pitempää aikaa sen jälkeen kun sen liekki on poistettu.

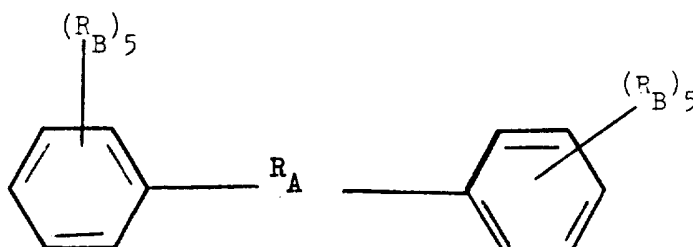
Mainituissa FI-patenttihakemuksessa no 2372/70 sopiviksi todetut aromaattiset halogenidit valittiin seuraavista aineryhmistä:



I

jossa R tarkoittaa seuraavia: vety, kloori, bromi, jolloin ainakin yksi R, edullisesti vähintään 2 R tarkoittaa klooria tai vähintään 2 R tarkoittaa bromia.

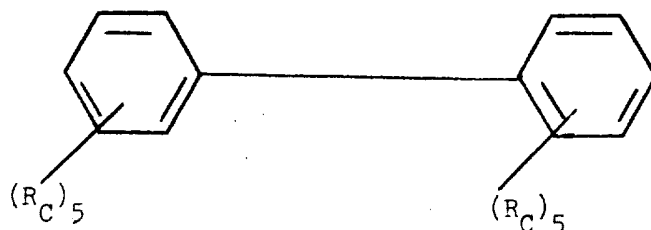
Esimerkkejä näistä ovat tetrabromiftaalianhydridi ja tetraklooriftaalianhydridi.



II

jossa R_A tarkoittaa seuraavia: happi, rikki, rikkidioksidi, metyleeni, fosfaatit; jokainen R_B tarkoittaa seuraavia: vety, kloori, bromi, jolloin ainakin yksi R_B , edullisesti ainakin kaksi R_B tarkoittaa klooriatomeja tai ainakin kaksi bromiatomeja.

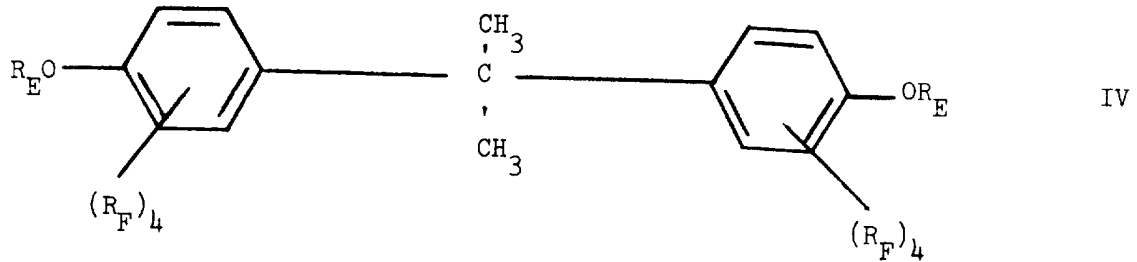
Esimerkkejä näistä ovat 3,5,3',5'-tetrabromidifenyylietteri tai 3,5,3',5'-tetraklooribifenyyliisulfidi tai 3,5-dikloori-3',5'-dibromibifenyyliisulfoksidi tai 2,4-dikloori-3',4',5'-tribromibifenylimetaani tai dekabromibifenyylietteri.



III

jossa jokainen R_C tarkoittaa seuraavia: vety, kloori, bromi, jolloin ainakin yksi ja edullisesti ainakin kaksi näistä symboleista tarkoittaa klooria tai ainakin kaksi bromia.

Esimerkkejä näistä ovat 2,2',4,4',6,6'-heksaklooribifenyyli tai 2,2',4,4',6,6'-heksabromibifenyyli.



jossa jokainen symboli R_E tarkoittaa seuraavia: vety, asetaatti, metyyli, ja jokainen symboli R_F tarkoittaa seuraavia: vety, kloori, bromi, jolloin ainakin yksi symboli, edullisesti ainakin kaksi symbolia tarkoittaa klooria tai ainakin kaksi bromia.

Esimerkkejä näistä ovat 2,2-bis(3,5-dibromi-4-hydroksifenyyli)propaani, 2,2-bis(3,5-dikloori-4-asetoksifenyyli)propaani, 2,2-bis(3,5-dikloori-4-metoksifenyyli)-propaani.

Sopiviksi havaittuja ryhmän Vb yhdisteitä ovat yhdisteet, jotka sisältävät fosforia, arseenia, antimonia tai vismuttia. Näiden ryhmän Vb metallien oksideista on edullisin antimonitrioksidi.

Aromaattista halogenidia ja ryhmän Vb metallia sisältävää yhdistettä voidaan sisällyttää esillä olevan keksinnön mukaisiin puristushartseihin millä tahansa standardimenetelmällä. On kuitenkin edullista, että ne lisätään polymeeraatio-reaktion aikana ja ennenlujiteaineen lisäämistä.

Liekehtivien osasten tippuminen edellä mainitussa kokeessa katsotaan useiden kaupallisten sovellutusten kannalta niin vaaralliseksi ja vahingolliseksi, että se estää puristetun hartsin hyväksikäyttämisen, jos palamisnopeus on suurempi kuin 2,8 cm/minuutti. Jos esimerkiksi sähköalan sovellutuksissa, joissa puristushartsia voidaan käyttää kannattimena integroiduille virtapiireille, tai autossa, moottorisuojuksen alla paikallinen kuumentuminen tai ylikuormitus sytyttäisi puristetun esineen huolimatta siitä, että aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen läsnäolo seoksessa suuresti pienentää palamisnopeutta ja sopivissa määräsuhteissa käytettynä tekee puristetusta esineestä itsestään sammuvan, saattaisivat tippuvat, liekehtivät osat aiheuttaa onnettomia seurauksia.

Alan ammattimiehille on helposti ymmärrettävää, että monissa lujiteaineissa, kuten lasikuiduissa, voi tapahtua jyrkkä muutos niiden pituuden suhteessa halkaisijaan niitä sekoitettaessa puristushartsin kanssa ja puristettaessa valmiiksi esineeksi.

Kun samanaikaisesti on kysymys ohuesta puristetusta esineestä ja lujiteaineen lopullinen koko on sellainen, että pituuden suhde halkaisijaan on pienempi kuin noin 50:1, ei lujite kykene säilyttämään puristetun esineen rakenteellista kokonaisuutta palamisen aikana. Liekin lähestyessä puristetun esineen osaa ja tämän luhistuessa kokoon uskotaan tässä osassa olevan aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen haihtuvan ennen kuin ne voivat vaikuttaa liekin sammuttamiseen, joten tuloksena on tippuvia, liekehtiviä osasia.

Esillä olevassa keksinnössä eliminoidaan palamisen aiheuttamien liekehtivien osasten tippumisen suhteellisen ohuista, lujitetusta polypropyleenitereftalaatista tai lujitetusta polybutyleenitereftalaatista puristetuista esineistä lisäämällä toista lujiteainetta, ns. täydennyslujiteainetta, jossa osasten pituuden suhde halkaisijaan on tietyn kriittisen rajan alapuolella. Täydennyslujiteaineen ansiosta puristettu esine säilyttää rakenteellisen kokonaisuutensa palamisolosuhteissa. Termillä "täydennyslujiteaine" tarkoitetaan so. hyvin sekoitetussa seoksessa jo olevan lujiteaineen lisäksi tulevaa lujiteainetta.

Sopivilla täydennyslujiteaineilla osasten pituuden ja halkaisijan suhteen tulee olla 50:1 sen jälkeen, kun ne on sekoitettu puristushartsin kanssa ja tästä on puristettu esine. Täydennyslujiteaineella voi osaskoko olla mikä tahansa sopiva tämän suhteen ilmoittamissa rajoissa kunhan vain voidaan sitä sisältävä puristushartsi muodostaa kanssa palloiksi. Täydennyslujiteaineissa pituuden suhde halkaisijaan on edullisemmin ainakin noin 100:1 ja maksimihalkaisija on noin 0,05 mm. Täydennyslujiteaineen edullisimmissa suoritusmuodoissa pituuden suhde halkaisijaan on noin 150-500:1 ja maksimihalkaisija 0,05 mm puristamisen jälkeen. Esillä olevan keksinnön tarkoituksiin edullisia täydennyslujiteaineita ovat viskerimateriaalit, joissa osasten pituuden suhde halkaisijaan on noin 100 - 5000, kuten asbesti, grafiitti, lasi, alumiinioksidi, piikarbidi, pii ja tina; edullisin on asbesti.

Aivan yllättäen on todettu, kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin selostetaan, että suhteellisen pienillä määrillä edullisia täydennyslujiteaineita on suhteellisen suuri vaikutus näihin puristettuihin esineisiin palamisolosuhteissa. On esimerkiksi todettu, että niinkin pienen määrän kuin 0,75 paino-%:n lisääminen, laskehtuna koostumuksen koko painosta, eliminoi tehokkaasti liekehtivien osasten tippumisen palamisen aikana. Edullisempi minimimäärä on kuitenkin noin 1,00 paino-%, jolloin sekoituksessa hajoava täydennyslujiteaine kompensoituu.

Seuraavat esimerkit valaisevat esillä olevaa keksintöä.

Esimerkki I

1200 g dimetyylitereftalaattia ja 900 grammaa 1,4-butaanidiolia sekoitetaan keskenään yhdessä sopivan katalyytin kanssa (esim. US-patentin 2 465 319 mukainen), kuten sinkkiasetaatti-antimonitrioksidin tai lyijyoksidisinkkioksidin kanssa. Lämpötila kohotetaan noin 200°C:seen sen jälkeen kun 80 paino-% metanolia on poistettu. Reaktioastiaan kohdistetaan alipaine ja lämpötila kohotetaan välille 240-250°C. Sen jälkeen

kun rajaviskositeetti on saavuttanut arvon 0,65-0,70 dl/g, tyhjän vaikutus lopetetaan ja seokseen lisätään typpi-atmosfäärin alaisena 90 g tetrabromifitaalianhydridiä ja 40 g antimonitrioksidia. Tämän jälkeen massaa sekoitetaan 5-10 minuuttia ja saatu polymeeri poistetaan reaktioastiasta ja hienonnetaan tavalliseen tapaan.

Esimerkki II

6,8 kg polybutyleenitereftalaattia sekoitettiin aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen kanssa esimerkissä I kuvatulla tavalla ja sen jälkeen kun rajaviskositeetti oli saavuttanut arvon 0,82, lisättiin seos 3,13 kg:aan 3,2 mm:n lasikuituja ja seos jaettiin kahteen osaan. Toista osaa sekoitettiin pyörivässä sekoittimessa minuutin ajan 0,52 kg:n kanssa asbestiviskerimateriaalia, jossa osasten pituuden suhde halkaisijaan on noin 200:1 ja maksimihalkaisija noin 0,05 mm. Seosta kuumennettiin sen jälkeen polybutyleenitereftalaatin sulattamiseksi ja sekoitettiin suulakepuristuksen avulla puristamalla yksinkertaisen ruuvisuulakepuristimen läpi, jossa oli säiesuulake.

Toinen osa sekoitettiin pyörivässä sekoittimessa vastaavalla tavalla yhden minuutin ajan 0,52 kg:n kanssa asbestikuituja, joiden pituuden suhde halkaisijaan oli noin 45:1, seosta kuumennettiin polybutyleenitereftalaatin sulattamiseksi ja sekoitettiin suulakepuristuksen avulla puristamalla yksinkertaisen ruuvisuulakepuristimen läpi, jossa oli säiesuulake, välillä 260-266°C ja suulakepuristetut säikeet jauhettiin valssityyppisessä sekoittimessa niin, että ne läpäisivät väljän seulan (4 mesh'iä tai pienempi).

Molemmat massaerät puristettiin sen jälkeen 1,6 mm:n paksuisiksi näytetangoiksi ja polttokoestettiin edellä kuvatulla tavalla. Tulokset olivat seuraavanlaiset:

Keskimääräinen sammumisaika (s)								
			Välittömästi valmistuksen jälkeen			7 päivää säilytyksen jälkeen 70°C:ssa		
Osa	Paino-% asbestia	L/D	1 kerta	2 kerta	Tippuneita liekkejä	1 kerta	2 kerta	Tippuneita liekkejä
1	5	~ 200:1	0	0	ei	0,4	1,5	ei
2	5	~ 45:1	0	0	kyllä	1,6	2,9	kyllä

Seuraava taulukko esittää sammumisaikoja useille 1,6 mm:n paksuille näytetangoille, jotka on puristettu 30 paino-%:n suuruuisella lasimäärällä lujitetusta polybutyleenitereftalaatista, joka sisältää 7 paino-% dekarbomidifenylioksidia, 7 paino-% antimonitrioksidia ja erilaiset määrät asbestivis-

kerimateriaaleja, joiden osasten pituuden suhde halkaisijaan on noin 200:1 ja maksimihalkaisija noin 0,05 mm, täydennyslujiteaineena. Näytteissä olevalla lasilujiteaineella arvioidaan olevan kuitujen pituuden suhde halkaisijaan pienempi kuin noin 50:1. Vertailunäytteitä koestettiin sekä välittömästi puristuksen jälkeen että 7 päivää 70°C:ssa suoritettun vanhentamisen jälkeen. Jokainen näyte sytytettiin kahdesti bunsenpolttimen liekillä edellä kuvattun polttokokeen mukaisesti.

Taulukko I

% asbestia	Vastavalmistettuna keskim. sammumisaika (s)			7 päivää 70°C:ssa säilytyksen jälkeen keskim. sammumisaika (s).		
	1 kerta	2 kerta	Tippuvia liekkejä	1 kerta	2 kerta	Tippuvia liekkejä
0	0,2	3,4	kyllä	14,0	1,0	kyllä
1	0,2	0,1	ei	1,0	0,9	ei
2	0,1	0,0	ei	0,9	0,5	ei
3	0,0	0,0	ei	0,4	0,6	ei
4	0,0	0,0	ei	0,5	0,5	ei
5	0,0	0,0	ei	0,4	1,5	ei

Kuten tästä taulukosta voidaan helposti nähdä, muuttaa suhteellisen pienten viskeriaineiden määrien läsnäolo puristushartsiseoksessa huomattavasti ja dramaattisesti sellaisesta hartsista puristettujen ohuiden esineiden taipumusta tippua palaessaan, jossa hartsissa on lujiteaineen osasten pituuden suhde halkaisijaan pienempi kuin noin 100:1. Varsin samanlaisia tuloksia huomataan vahvistetulla polypropyleenitereftalaatilla ja muilla täydennysvahvistusaineilla, jotka ovat edellä olevan kuvauksen mukaiset. On myöskin huomattava, ettei ainoastaan tippuminen elimoidu, jopa vanhentamisen jälkeen, vaan että sammumisajat ovat huomattavasti parantuneet tämän täydennysvahvistusaineen läsnäolon johdosta.

Koska näiden puristushartsien hyväksyminen ja hyväksikäyttö on suuressa määrin riippuvainen niiden fysikaalisista ominaisuuksista, esittää seuraava taulukko polybutyleenitereftalaatin, johon on sekoitettu 30 paino-% lasia ja joka sisältää 5 paino-% asbestia, fysikaalisten ominaisuuksien huomattavaa retentiota verrattuna vertailunäytteeseen, joka on vahvistettu 35 paino-%:lla lasia.

Taulukko II

Ominaisuus	PBT + 30 % lasia	PBT + 40 % lasia	PBT + 35 % lasia	PBT + 30 % lasia + 5 % asbestia
Vetomurtolujuus (kp/cm ²)	1197	1295	1267	1099
Työenergia (kpm)	0,92	0,72	0,90	0,62

Murtovenymä %	1,5	1,5	1,4	1,3
Taivutusmurtolujuus kp/cm ²	1771	1995	1883	1806
Taivutusmodulij kp/cm ²	$0,079 \times 10^6$	$0,120 \times 10^6$	$0,107 \times 10^6$	$0,098 \times 10^6$
Izod-lovi-iskulujuus, Nm/2,5 cm lovi	1,75	1,93	1,90	1,71
Deflektiolämpötila, 18,5 kp/cm ²	201°C	204°C	198°C	195°C

Taulukosta voidaan nähdä, että vaikkakin tällöin ilmenee vetolujuuden pienenemistä ja vetolujuuden nouseva suunta on mitattu lasilujiteaineen määrän ollessa 30 %, 35 %, ja 40 %, ja jonkin verran vastaavanlaista tapahtumaa murtumiseen tarvittavassa työenergiassa, ilmenee huomattavaa säilymistä taivutuslujuudessa, taivutusmodulissa, izod-iskulujuudessa ja deflektiolämpötilassa. Nämä hyvin tärkeät fysikaalisten ominaisuuksien säilymiset jäykkyyttä ja sitkeyttä jne. ilmaisevilla aloilla, ovat erittäin arvokkaita määrittäessä tämän parannetun puristushartsin kaupallista hyväksyttävyyttä. Tämä on erityisesti tärkeää, koska esillä oleva keksintö on rajoitettu puristettuihin esineisiin, joiden paksuus on pienempi kuin 3,2 mm. Tämä merkitsee sitä, että tätä suuruusluokkaa olevissa esineissä kriittilliset ominaisuudet ovat jäykkyys ja sitkeys ja, kuten voidaan nähdä, nämä ominaisuudet ovat säilyneet.

Hyvin samanlaiset tulokset on havaittu käytettäessä polypropyleenitereftalaattia perushartsina.

Yhteenvetona voidaan sanoa, että esillä oleva keksintö keventää liekehtivien osasten tippumisproblemaa, jollaista tapahtuu suhteellisen ohuiden, vahvistetusta polypropyleenitereftalaatista tai vahvistetusta polybutyleenitereftalaatista puristettujen ohuiden esineiden palamisen aikana, jolloin puristetussa esineessä läsnäolevan lujiteaineen osasen pituuden suhde halkaisijaan on pienempi kuin noin 50:1. Tämä toivottava tulos saavutetaan sisällyttämällä näihin puristushartseihin aromaattisen halogenidin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen lisäksi vähintään 0,75 paino-%, laskettuna koko koostumuksen painosta, täydennyslujiteainetta, jonka osasten pituuden suhde halkaisijaan on vähintään noin 100:1. Esillä olevan keksinnön mukaan on edullinen alue välillä noin 1-15 paino-%, laskettuna koostumuksen kokonaispainosta, täydennyslujiteainetta, jonka osasten pituuden suhde halkaisijaan on vähintään 100:1, ja maksimihalkaisija noin 0,05 mm. Mainittu alue on edullisimmin välillä noin 150-500:1 ja maksimihalkaisija 0,05 mm täydennyslujiteaineen ollessa puristetussa esineessä.

Patenttivaatimukset:

1. Puristusharts, jolla on vähentynyt palamistaipumus sen ollessa puristettuna esineeksi, jossa ainakin osalla esinettä paksuus on pienempi kuin noin 3,2 mm, joka hartsi käsittää hyvin sekoitettuna seoksena polyalkyleenitereftalaattia, nimittäin polypropyleenitereftalaattia tai polybutyleenitereftalaattia, jonka polyalkyleenitereftalaatin **rajaviskositeetti** on noin 0,2-1,2 dl/g, lujiteainetta, aromaattista halogenidia, joka on stabiili polyalkyleenitereftalaatin sulatuskäsittelyssä tarvittavassa lämpötilassa, ja joka hajoaa polyalkyleenitereftalaatin palamislämpötilassa ja ryhmän Vb metallia sisältävää yhdistettä, jolloin aromaattisen halogenidin halogeenin ja ryhmän Vb metallia sisältävän yhdisteen ryhmän Vb metallin painosuhte on noin 0,3-4, t u n n e t t u siitä, että hartsi sisältää 2-60 paino-% laskettuna koko koostumuksen painosta lujiteainetta, jonka kuitujen pituuden suhde halkaisijaan aineen ollessa puristetussa esineessä on pienempi kuin noin 50:1, ja että hartsi sisältää 0,75-15 paino-% laskettuna koko koostumuksen painosta täydennyslujiteainetta, jonka kuitujen pituuden suhde halkaisijaan aineen ollessa puristetussa esineessä on suurempi kuin noin 50:1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristusharts, t u n n e t t u siitä, että lujiteainetta on läsnä noin 2-60 paino-% koko koostumuksen painosta, ja täydennyslujiteaineen kuitujen pituuden suhde halkaisijaan on vähintään noin 100:1 ja maksimihalkaisija 0,05 mm aineen ollessa puristetussa esineessä, ja että täydennyslujiteainetta on seoksessa vähintään 1,0 paino-% laskettuna koko koostumuksesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristusharts, t u n n e t t u siitä, että täydennyslujiteaineen kuitujen pituuden suhde halkaisijaan on noin 150:1-5 000:1 ja maksimihalkaisija 0,05 mm aineen ollessa puristetussa esineessä, ja että täydennyslujiteainetta on seoksessa vähintään 1,0 paino-% laskettuna koko koostumuksesta.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen puristusharts, t u n n e t t u siitä, että täydennyslujiteaine on asbestiviskerimateriaalia, jonka kuitujen pituuden suhde halkaisijaan on noin 100:1-5 000:1.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen puristusharts, t u n n e t t u siitä, että lujiteaine on lasikuituna, jota on läsnä noin 5-40 paino-% laskettuna koko koostumuksesta ja että täydennyslujiteaine käsittää viskeriasbestikuitua, joilla mainittu suhde aineen ollessa puristetussa esineessä, on noin 150:1-500:1.

Patentkrav:

1. Pressharts med en reducerad förbränningsbenägenhet, då det är pressat till föremål, vid vilka åtminstone en del av föremålet har en tjocklek under ca 3,2 mm, vilket harts omfattar en intim blandning av polyalkylentereftalat, nämligen polypropylentereftalat eller polybutylentereftalat, vilket polyalkylentereftalat har en **gränsviskositet** av ca 0,2-1,2 dl/g, ett **förstärkningsmedel**, en aromatisk halogenid, vilken är stabil vid den för smältbehandling av polyalkylentereftalat nödvändiga temperaturen och vilken sönderdelas vid förbrännings-temperaturen för polyalkylentereftalat, och en förening, som innehåller en metall ur gruppen Vb, varvid viktförhållandet mellan halogenen i den aromatiska halogeniden och metallen ur gruppen Vb i föreningen, som innehåller metall ur gruppen Vb är ca 0,3-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset innehåller 2-60 vikt-%, räknat på totalvikten av kompositionen, av ett **förstärkningsmedel**, i vilket förhållandet av fibrernas längd till diameter, då medlet är närvarande i det pressade föremålet, är mindre än ca 50:1, och att hartset innehåller 0,75-15 vikt-%, räknat på totalvikten av kompositionen, av ett kompletterande **förstärkningsmedel**, i vilket förhållandet av fibrernas längd till diametern, då medlet är närvarande i det pressade föremålet är större än ca 50:1.

2. Pressharts enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ca 2-60 vikt-% av förstärkningsmedlet, räknat på totalvikten av kompositionen, är närvarande, och att förhållandet av fiberlängden till diametern i det kompletterande förstärkningsmedlet är minst ca 100:1 och maximidiametern 0,05 mm, då medlet är närvarande i det pressade föremålet, och att det finns minst 1,0 vikt-% kompletterande förstärkningsmedel i blandningen, räknat på totalvikten av kompositionen.

3. Pressharts enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fiberlängdens förhållande till diametern i det kompletterande förstärkningsmedlet är ca 150:1-5 000:1 och maximidiametern 0,05 mm, då medlet är närvarande i det pressade föremålet, och att det finns minst 1,0 vikt-% kompletterande förstärkningsmedel i blandningen, räknat på totalvikten av kompositionen.

4. Pressharts enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det kompletterande förstärkningsmedlet består av ett asbestwhisker-material, i vilket fiberlängdens förhållande till diametern är ca 100:1-5 000:1.

5. Pressharts enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att förstärkningsmedlet består av glasfiber, av vilken är närvarande ca 5-40 vikt-%, räknat på totalvikten av kompositionen, och att det kompletterande förstärkningsmedlet omfattar whisker-asbestfibrer, i vilka det ovannämnda förhållandet, då medlet är närvarande i ett pressat föremål, är ca 150:1-500:1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

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