

416947

416947

16



Pat. Cl.: CO8G

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLIESTERES TERMOPLASTICOS DIFICILMENTE INFLAMABLES"

Memoria Descriptiva

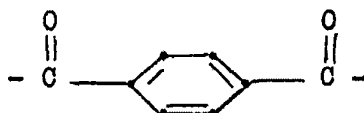
5

Es sabido que los poliésteres lineales saturados pueden ser hechos incombustibles, por ejemplo, mediante la adición de fósforo rojo, de compuestos orgánicos del fósforo o de aromáticos halogenados. Estos aditivos tienen ciertos inconvenientes. Por ejemplo, pueden influir negativamente en la tenacidad del poliéster. Además, en las condiciones de fabricación y de elaboración necesarias para los poliésteres saturados, presentan con frecuencia una estabilidad demasiado baja, no son a veces suficientemente inertes



10 desde el punto de vista químico o tienen una presión de va-
por tan elevada que, especialmente a una presión de vapor re-
ducida, se evaporan al ser sometido el poliéster a carga tér-
mica. Además, se han descrito procedimientos según los cua-
les los semiésteres fosforosos de la pentaeritrita pueden ser
15 condensados en el poliéster. También estos procedimientos con-
ducen a la obtención de productos con desventajosas propieda-
des, como una estabilidad hidrolítica mínima y reacciones in-
controlables de reticulación durante la elaboración por inyec-
ción.

20 Ahora bien, se ha descubierto que un policondensado
constituido por un 55-65% en peso de unidades de la estructu-
ra de la fórmula



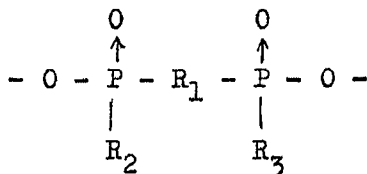
25 -eventualmente en mezcla con hasta un 5% en peso de otras
unidades de estructura derivadas de ácidos dicarboxílicos
aromáticos o alifáticos - y por un 20-33% en peso de unida-
des de estructura diol de la fórmula



30 - donde R representa un alquileo saturado con 2 ó 4 átomos
de carbono, eventualmente en mezcla con hasta un 5% en peso
de otras unidades de estructura que se derivan de dioles -
y un 3-20% en peso, y preferiblemente un 5-15% en peso, de
unidades de estructura de la fórmula.



35



40

- representando R₁ alquilenos saturados, de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos con 1-15 átomos de carbono, fenileno, bifenileno o fenilalquileno con hasta 6 átomos de carbono en el resto de alquileno, R₂ y R₃ representan grupos alquilo iguales o distintos o grupos cicloalquilo con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo-, es, además, extraordinariamente difícil de inflamar.

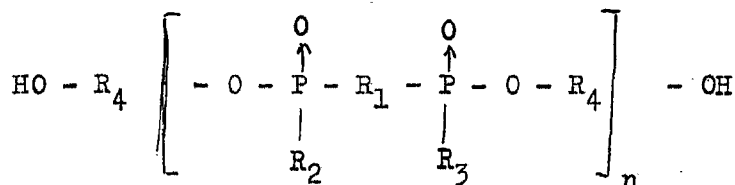
45

Las unidades de estructura de fósforo orgánico son introducidas en el policondensado por transformación con ácidos di-fosfínicos y/o ésteres de ácido difosfínico monómeros u oligómeros bifuncionales. Los ácidos difosfínicos son compuestos en sí conocidos, por ejemplo por las Patentes USA 3.403.176 y 3.157.694. Los ésteres de ácido difosfínico bifuncionales monómeros u oligómeros y procedimientos para su obtención están descritos en la solicitud de Patente alemana P 22 36 036.7 que se deposita al propio tiempo.

50

Tales ésteres de ácido difosfínico bifuncionales monómeros u oligómeros tienen la fórmula

55



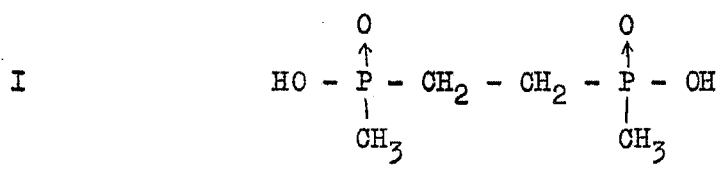


416947

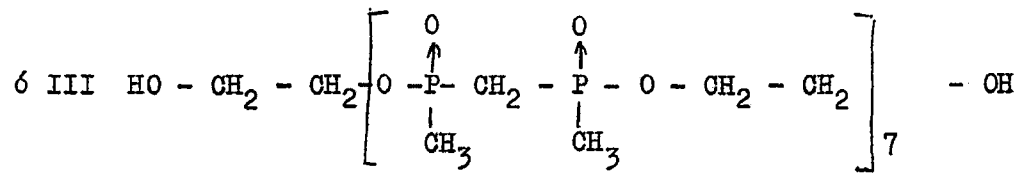
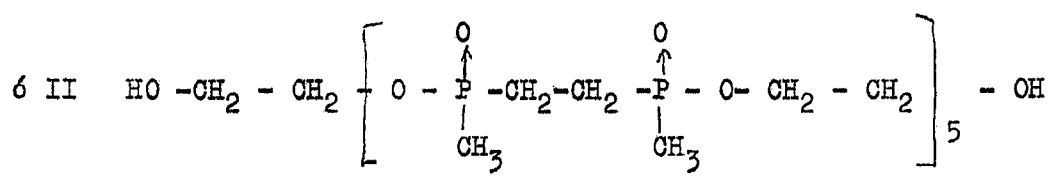
60 donde R₁, R₂ y R₃ tienen los significados anteriormente indicados y R₄ representa alquilenos saturados, de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos, con 2-15 átomos de carbono, y n = 1 - 30.

Resultados particularmente buenos han dado los compuestos (I)

65



70



75

Además de unidades de estructura que pueden derivar se de ácido tereftálico, puede estar contenido en el policondensado hasta un 5% en peso de unidades de estructura derivadas de otros ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, como el ácido isoftálico, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido naftalín-2,6-di-carboxílico o el ácido adipínico.



416947

80 Además de unidades de estructura que se derivan del glicol etilénico o de butandiol-1,4, puede estar contenido hasta un 5% en peso de unidades de estructura que se derivan de otros dioles, como el propandiol-(1,3), 2,2-dimetil-propandiol-(1,3) ó 1,4-dihidroximetil-ciclohexano.

85 Los policondensados según la invención son producidos por procedimientos en sí conocidos. En primer lugar, se hace reaccionar ácido tereftálico o sus derivados formadores de ésteres con una cantidad estequiométrica aproximadamente doble del diol. Los ácidos di-fosfínicos bifuncionales y/o los
90 esterres de ácido di-fosfínico bifuncional son añadidos con preferencia antes de empezar la policondensación, concluyéndose por fin de manera corriente la condensación, en estado de fusión, en presencia de catalizadores conocidos. En ello hay que tener en cuenta que los ácidos difosfínicos bifuncionales pueden ser algo volátiles a un elevado vacío y a una elevada temperatura, de modo que hasta su incorporación química total puede producirse una pequeña pérdida. Sin embargo, en general, se
95 evita este problema empleando ésteres correspondientes.

100 En el producto final, la unidad de estructura de fósforo orgánico está luego distribuida estadísticamente en la macromolécula.

Los policondensados según la invención, que se derivan del glicol etilénico, son sorprendentemente claros como



416947

105 el cristal y tienen una reducida viscosidad específica (medida en una solución al 1% en fenol/tetracloroetano 60 : 40 a 25º C.) de 0,7 - 2,0 dl/g, con preferencia de 0,1 - 1,7 dl/g.

110 Los policondensados según la invención, que se derivan de butandiol-1,4, tienen una reducida viscosidad específica de 0,7 - 1,8 dl/g; y con preferencia de 0,9 - 1,6 dl/g.

115 Para la obtención de policondensados con viscosidades reducidas específicas particularmente elevadas, se hace seguir la condensación en estado de fusión por una condensación ulterior en fase sólida.

120 El comportamiento de combustión del policondensado según la invención fue examinado según ASTM D 635-68 en barritas de 12,7 x 1,27 cms. A los policondensados pueden añadirse materiales fibrosos inorgánicos, como fibras de vidrio, fibras de cuarzo, asbesto y carbono en cantidades corrientes, siempre que no se atribuya importancia a la transparencia del policondensado.

125 Además, las masas moldeadas pueden contener adicionalmente otras adiciones conocidas, como estabilizadores, agentes de deslizamiento, materias colorantes y de carga y compuestos de acción antiestática.

El policondensado hecho ininflamable según la invención es adecuado para la obtención de cuerpos moldeados

416947



130 cristalinos transparentes como el cristal, por ejemplo por
compresión, inyección o extrusión. Con el, pueden fabricar-
se ventajosamente láminas y fibras, pero también carcasas,
piezas de aparatos eléctricos, piezas mecánicas de transmi-
sión en aparatos automáticos, cuerpos huecos, piezas en gran
135 des instalaciones calculadoras y en sensibles aparatos elec-
trónicos.

Ejemplo 1

Se mezclan en un aparato agitador 10,6 g de teref-
talato diglicólico con 76,8 g de etileno-1,2-di-(ácido metil
140 fosfínico) y 0,24 g de fosfito de germanio con protección de
nitrógeno, y se calientan lentamente con paso de nitrógeno.
A 180º C. se reduce la presión a 200 Torr., en el transcurso
de una hora se eleva la temperatura a 270º y se reduce de ma-
nera continuada la presión a 100 Torr. Se conduce la conden-
145 sación a 270º durante 4 horas, de las que 3 horas están a una
presión de 1 Torr. El bloque de condensado acabado fue tri-
turado en frío. El policondensado tenía una viscosidad espe-
cífica reducida de 0,85. Por condensación de materia sólida en
un recipiente rotatorio a 230º y 0,1 - 0,2 Torr., se llevó la
150 viscosidad específica reducida del granulado a 1,26.

Análisis de P : hallazgo 2,4; 2,4; teórico : 2,96.

Una parte del granulado fue prensada en placas a
240º y de las mismas se cortaron barritas de ensayo de las
medidas : 12,7 x 1,27 cms. El ensayo a la llama, realizado



155 según las recomendaciones de la ASTM Designation D 635-68, dio para el material la clasificación de "no combustible".

Otra parte del material fue inyectada en placas en una máquina de moldeo por inyección. La temperatura del cilindro era de 280°/ 290°/ 280° y la temperatura del molde era de 20°. Las placas eran transparentes e incoloras.

160

Ejemplo 2

En lugar del compuesto de fósforo descrito en el Ejemplo 1, se emplearon 80,5 g de los compuestos III indicados anteriormente. El ensayo fue conducido como en el Ejemplo 1.

165

El condensado en estado de fusión tenía una viscosidad específica reducida de 0,92 y el condensado sólido una viscosidad específica reducida de 1,18.

El contenido de fósforo hallado correspondía al que era de prever teóricamente.

170

El ensayo de combustión dió también para el material una clasificación de "no combustible".

Ejemplo 3

Se procedió como se indica en el Ejemplo 1, sólo que, en lugar del compuesto de fósforo allí empleado, se emplearon 65 g de metil-di-(ácido metilfosfínico). El condensado en estado de fusión tenía una viscosidad específica reducida de 0,79 y el condensado en materia sólida una viscosidad reducida de 1,21.

175



180 Según el ensayo de combustión anteriormente descrito, el producto fue clasificado como "no combustible".

Ejemplo 4

185 Se mezclaron en un aparato agitador, bajo protección de nitrógeno, 388 g de éster dimetílico de ácido tereftálico con 400 g de butandiol-,4 y se calentaron a 190^o C. Después de añadir 2 ml de una solución 1.055 molar de éster tetra-isopropílico de titanio en benzol, se eleva a 200^o la temperatura en el transcurso de 1 hora se mantiene esta temperatura unas 2 horas hasta que la destilación de metanol ha
190 concluido. Luego, se reduce la presión a 200 Torr., se eleva la temperatura a 275^o y se reduce de manera continuada la presión a 1 Torr. Después de destilar una parte del butandiol, se suprime el vacío y se añaden 50 g del compuesto I anteriormente mencionado. Se continúa la condensación otra hora,
195 después de restablecer el vacío y la condensación total en vacío es de 4 horas. El bloque de condensado, de color blanco, puro, fue triturado en frío. El policondensado tenía una viscosidad específica reducida de 0,77. Mediante condensación de materia sólida en un recipiente rotatorio a 190^o y a 0,8
200 Torr., se llevó la viscosidad específica reducida del granulado a 1,0.

El granulado fue inyectado en placas en una máquina de moldeo por inyección, siendo la temperatura del cilindro de 260^o/ 270^o / 260^o y la temperatura del molde de 20^o.



416947

205 Las placas eran de un color blanco puro. El ensayo de combustión, realizado según las recomendaciones de la ASTM Designation D 635-68, clasificó este material como "no combustible".

Ejemplo 5

210 Se procedió como en el Ejemplo 4, sólo que, en lugar del compuesto de fósforo allí empleado, se empleó el compuesto II anteriormente indicado. El condensado en estado de fusión tenía una viscosidad específica reducida de 0,92, el condensado de materia sólida una viscosidad específica reducida de 1,27. El producto fue prensado en placas a 220°. De ellas se cortaron barritas de ensayo de las medidas 12,7 x 1,27 cms. El ensayo de combustión anteriormente descrito clasificó el producto como "no combustible".

220 Esta patente de invención se corresponde a las depositadas en Alemania (República Federal Alemana) con los núms. P 22 36 039.0 y P 22 36 038.9 y tiene la prioridad de fecha 22 de Julio 1972 por acogerse a los beneficios del art. 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del art. 4º del Convenio de la Unión de París.

225

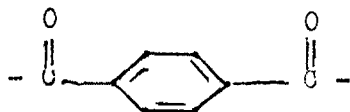
REIVINDICACIONES

1).-Procedimiento de obtención de poliésteres termo plásticos difícilmente inflamables, caracterizado porque se produce un policondensado que consiste en:

- a) un 55 - 65 % en peso de unidades de estructura de la fórmula

230
[Handwritten signature]

416947



235

-eventualmente en mezcla con hasta un 5 % en peso de otras unidades de estructura derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos- y

b) un 20 - 33 % en peso de unidades de estructura de la fórmula

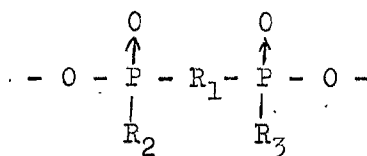


240

-donde R representa un alquilenos saturado con 2 ó 4 átomos de carbono- eventualmente en mezcla con hasta un 5 % en peso de otras unidades de estructura derivadas de dioles, y

c) un 3 - 20 % en peso de unidades de estructura de la fórmula

245



250

representando R₁ alquilenos saturados de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos, con 1 - 15 átomos de carbono, fenileno, difenileno o fenilalquilenos con hasta 6 átomos de carbono en el resto de alquilo, y R₂ y R₃ representan grupos alquilo iguales o distintos o grupos cicloalquilo con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo.

416947



255

2).- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la unidad de estructura c) está distribuida estadísticamente en el policondensado.

260

3).- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el policondensado posee una viscosidad específica reducida (medida en una solución al 1 % en fenol/tetracloroetano 60 : 40 a 25± C) comprendida entre 0,7 y 2,0 dl/g.

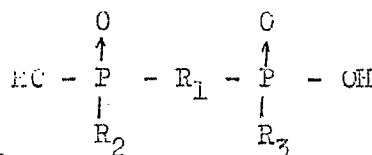
265

4).- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el policondensado se obtiene haciendo reaccionar entre sí por procedimientos en sí conocidos:

270

- a) un 55 - 65 % en peso de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de ésteres, eventualmente en mezcla con hasta un 5 % en peso de otros ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, y
- b) un 20 - 33 % en peso de glicol etilénico o de butan-1,4-diol, eventualmente en mezcla con hasta un 5 % en peso de otros dioles, y
- c) un 3 - 20 % en peso de ácidos di-fosfínicos bifuncionales de la fórmula

275

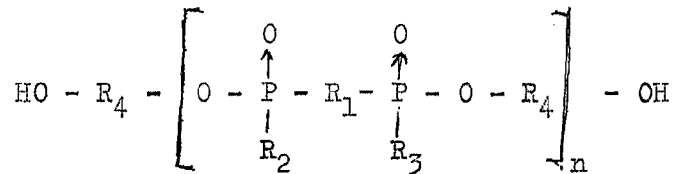


y/o ésteres de ácido difosfínico bifuncionales monómeros u oligómeros de la fórmula

M



280



285

290

pudiendo representar R_1 alquilenos saturados, de cadena abierta eventualmente ramificados o cíclicos, con 1 a 15 átomos de carbono, bifenileno, fenileno o fenilalquileno con hasta 6 átomos de carbono en el resto de alquilo, R_2 y R_3 grupos alquilo o cicloalquilo, iguales o distintos, con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo, R_4 alquilenos saturados de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos con 2 - 15 átomos de carbono, y $n = 1 - 30$.

5).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIESTERES TERMOPLASTICOS DIFICILMENTE INFLAMABLES".

Esta memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Julio de 1.973