

432947

Int. Cl.: C 08 G

ANULADO
PLANTILLA
PROCEDIMIENTO: LA CONSULTA
Y LA INVENCIÓN DE COPIAS
Y CERTIFICACIONES.

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER MASAS DE MOLDEO, TERMO-
PLASTICAS, ININFLAMABLES Y REFORZADAS CON FIBRA DE VIDRIO"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en
BASILEA(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a masas de moldeo termoplásticas, ininflamables y reforzadas con fibras de vidrio, hechas de poliésteros saturados a los que se mezcla polibromocestireno como componente ignifugante y que eventualmente contienen materias de rollo-
5. no reforzantes y/o otros suplementos usuales.

La fabricación de piezas moldeadas para cam-
pos de aplicación técnica a base de poliésteros saturados,
y en particular a base de tereftalatos de (poli)-etileno
10. o (poli)-butileno eventualmente reforzados con fibras de vidrio, se conoce desde hace mucho tiempo. Pero estas

moldeadas son muy fácilmente inflamables y combustibles, por lo que su uso no es posible en sectores en los que se necesitan piezas de molde autoextinguibles o incombustibles, como por ejemplo en la industria electrónica.

5.

Para dedicar piezas de molde a base de estos poliésteres a aplicaciones técnicamente ventajosas o importantes es costumbre mezclar a las masas de molde, para el apresto ignífugo, compuestos orgánicos muy halogenados, eventualmente junto con trióxido de antimonio, por ejemplo. Así en la solicitud de patente

10.

japonesa publicada 69/15555 se propone añadir a tereftalato de (poli)-etileno reforzado con fibras de vidrio anhídrido tetrabromoftálico junto con trióxido de antimonio, y en la DT-AS 2.042.450 se describe la adición

15.

de compuestos organohalogenados (por ejemplo, decabromobifenilo o éter decabromobifenílico) junto con trióxido de antimonio a tereftalatos de polipropileno o (poli)-butileno reforzados con fibras de vidrio. Estas propuestas tienen el inconveniente de que los compuestos organohalogenados de acción pigmentante como materias de relleno y el trióxido de antimonio merman las propiedades mecánicas de los poliésteres, especialmente las propiedades de tenacidad.

20.

25.

Para conservar en alto grado estas propiedades en los poliésteres con apresto ignífugo se propone en la DT-OS 2.310.742 mezclar, por ejemplo, un tereftalato de (poli)-butileno con un copolímero de carbonato aromático y con un compuesto de acción

- sinérgica (por ejemplo, trióxido de antimonio), comprendiendo de 25 a 75 % en peso de las unidades recurrentes en el copolímero de carbonato unidades fenólicas substituídas con cloro o bromo. Aunque así se conservan las propiedades de tenacidad en comparación con el tereftalato de polibutileno puro, esto sólo es posible con una adición relativamente alta de copolímero de carbonato. Resulta muy desventajoso que no se llegue a niveles autoextinguibles sino con adiciones relativamente altas del copolímero de carbonato o suplementariamente con compuestos de acción sinérgica, como el trióxido de antimonio.
- 5.
- 10.

- Misión de este invento es hallar un medio para el apresto ignífugo hasta incombustible de los poliésteres termoplásticos reforzados con fibras de vidrio, que a diferencia de los medios conocidos al ser mezclado con un poliéster mejore las propiedades de tenacidad de éste o no las reduzca tan intensamente como los compuestos de halógeno orgánicos de peso molecular bajo, y que al mismo tiempo afecte poco a las otras propiedades, con adiciones relativamente pequeñas permita el ajuste de mezclas por lo menos autoextinguibles y dé ajustes incombustibles cuando se empleen suplementariamente sustancias de acción sinérgica (como, por ejemplo, trióxido de antimonio) o se mezclen con el poliéster mayores cantidades del agente.
- 15.
- 20.
- 25.

Este invento atañe pues a masas de poliéster para moldeo, termoplásticas, ininflamables y reforzadas con fibras de vidrio, que contienen un poliéster satu-

rado y eventualmente sustancias de acción sinérgica y que se caracterizan tener mezclado de 3 a 30 % en peso de poliritribromoestireno respecto al total de la masa.

5. Se ha descubierto que se puede mezclar poliritribromoestireno con un poliéster y emplear para la fabricación de piezas moldeadas la masa de moldeo así formada sin que las temperaturas necesarias para la mixturación y la elaboración acarreen fenómenos de descomposición que conduzcan a decoloración o fragilización del material.

10. De preferencia la masa de moldeo hecha de poliéster contiene de 6 a 20 % en peso de poliritribromoestireno y su grado de polimerización es preferentemente de 100 a 6000, y en particular de 500 a 4000. El límite superior del grado de polimerización se establece según las consideraciones económicas en los métodos de fabricación conocidos para los polimerizados de vinilo y según los pesos moleculares logrables de este modo.

15. En calidad de poliésteres saturados para las masas de moldeo de este invento entran en cuenta los homopoliésteres y poliésteres mixtos que se obtienen por procedimientos conocidos a partir de monómeros formadores de poliéster, como ácidos dicarboxílicos, dioles y ácidos hidroxicarboxílicos. La viscosidad de estos poliésteres se establece según la finalidad de empleo y los puntos de vista económicos. En general, los poliésteres saturados presentan una viscosidad relativa de 1,2 a 4,0, y preferentemente de 1,3 a 3,5.

25.

- En calidad de ácidos dicarboxílicos cabe señalar, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido adípico y el ácido sebácico, en los que el radical alquilónico puede también estar substituído; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y cicloalifático-alifáticos, como el ácido 1,3-ciclopentandicarboxílico, el ácido 1,3- o 1,4-ciclohexandicarboxílico y el ácido 1-carboximetil-4-ciclohexanocarboxílico; ácidos dicarboxílicos aromáticos, el ácido tereftálico o isoftálico, el ácido 2,5-dibromotereftálico, el ácido 2,6-naftalindicarboxílico, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico y el ácido 4,4'-sulfon-difenildicarboxílico. Otros ácidos dicarboxílicos, que contienen dos anillos carbocíclicos tetragonales hasta hexagonales, están descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.547.888; y ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen grupos imídicos (por ejemplo, imida de ácido N-carboxifenil-piromelítico); en la patente norteamericana 3.217.014.
5. Cabe mencionar también los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos amídicos, fáciles de preparar, por ejemplo, por reacción de ácidos aminocarboxílicos o diaminas con monocloruros de ácidos dicarboxílico.
- 10.
- 15.
- 20.

- En calidad de ácidos hidroxicarboxílicos entran en cuenta ácidos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos, aromáticos y aromático-alifáticos. A título de ejemplos merecen mención: el ácido glicólico, el ácido beta-propiónico, el ácido beta- o gamma-hidroxi-butírico, el ácido p-hidroxi-ciclohexan-
- 25.

carboxílico, el ácido para-hidroximetil-ciclohexancarboxílico, el ácido m- o p-hidroxibenzoico y el ácido p-hidroxifenilacético.

5. Diolos apropiados son los glicoles alifáticos, especialmente los de 2 a 10 átomos de carbono en la molécula; los dioles cicloalifáticos y cicloalifático-alifáticos, como el 1,4-dihidroxiciclohexano y el 1,4-dihidroximetilciclohexano; los dioles aromáticos y aromático-alifáticos, como la hidroquinona, el p-xililenglicol o el 2,5-dicloro-p-xililenglicol; y los
10. dioles que contienen anillos heterocíclicos, como la 1,3-bis-(hidroxialquil)-bencimidazolona o la 1,1-metilen-bis-[3-(2'-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-imidantoina].

15. Los poliésteres termoplásticos más importantes desde el punto de vista económico son los constituidos por 40 moles %, a lo menos, de radicales de ácido tereftálico y 40 moles %, a lo menos, de radicales de diol alifático con 2 a 10, y en particular 2 a 4, átomos de carbono o de radicales del 1,4-dihidroximetilciclohexano.
20. Estos poliésteres se incluyen con preferencia, especialmente los que están estructurados a base de dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono y ácido tereftálico. Se prefieren particularmente los tereftalatos de polialquileno puros cuyo radical
25. alquilénico contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los poliésteres saturados pueden contener también pequeñas cantidades (preferentemente, de 0,1 a 2 moles %) de un compuesto intracondensado que presente más de dos grupos formadores de poliéster; por ejemplo, penta-

oritrita.

- Asimismo es posible incluir para las masas de moldeo de poliéster termoplástico de este invento aleaciones a base de homopolíesteros de poliésteros mixtos o de homopolíesteros y poliésteros mixtos.
- 5.

- Los procedimientos conocidos para la preparación de los poliésteros saturados son, por ejemplo, la condensación en solución o acotrópica, la condensación interfacial, de fase de fusión o de fase sólida y las combinaciones de estos métodos, según que derivados formadores de poliéster y que catalizadores de la reacción se empleen.
- 10.

- La mezcla de un politribromoestireno y eventualmente de sustancias de acción sinérgica con los poliésteros reforzados con fibras de vidrio se realiza por los métodos corrientes, en dispositivos conocidos para la mixturación de suplementos inertes con polímeros; por ejemplo, en una mezcladora de tambaleo. También puede actuarse mezclando al mismo tiempo las fibras de vidrio y el politribromoestireno. Las fibras de vidrio pueden estar revestidas de los impartidores de adherencia corrientes, designados como aprestos, o bien puede agregarse al polímero un impartidor de adherencia (por ejemplo, epoxidoalcoxisilanos) para conferir mejores propiedades al polímero reforzado con fibras de vidrio.
- 15.
- 20.
- 25.

Ya durante la preparación de los poliésteres o en la mixturación con el politribromoestireno pueden añadirse estos suplementos u otros suplementos inertes

- de cualquier clase, como, por ejemplo, otras materias de relleno, en particular materias de relleno reforzantes, pigmentos inorgánicos u orgánicos, aclaradores ópticos, opacificadores, agentes favorecedores de la cristalización, deslizantes o desmoldeadores. Se prefiere en especial la adición de 5 a 60 % en peso, y particularmente de 10 a 40 % en peso (respecto al total de la masa), de fibras de vidrio, en cuyo caso por ulterior adición de bolas de vidrio de tamaño inferior a las 500 micras pueden conferirse a las masas de moldeo de este invento propiedades isotropas.

- Por la sola mixturación de politribromoes-tireno con poliésteres saturados reforzados con fibras de vidrio pueden ya lograrse ajustes autoextinguibles hasta incombustibles. Pero es también posible agregar suplementariamente a esta mezcla una substancia que de manera conocida, en virtud de efectos sinérgicos, aumente todavía la acción ignífuga de los compuestos de halógeno orgánicos. Substancias de esta índole son los compuestos orgánicos o inorgánicos que contienen un elemento del quinto grupo principal. Es generalmente sabido que tienen principalmente esta acción los compuestos de antimonio y que en particular el trióxido de antimonio, por su facilidad de manejo, se utiliza con preferencia. La adición de estos compuestos lleva aparejado por lo general un empeoramiento ulterior de las propiedades de tenacidad. Sin embargo, las masas de moldeo a base de poliéster conformes a este invento presentan tan buenas propiedades de tenacidad, que con la ul-

- terior adición de las substancias sinérgicas se llega, sin gran menoscabo de dichas propiedades, a ajustes incombustibles con tal de que estén contenidas tan sólo pequeñas cantidades del poltribromoestireno. Esto tiene también la ventaja de que todo el cuadro de propiedades del poliéster saturado se altera muy poco.
- 5.

- En este aspecto se añade con preferencia de 0,5 a 10 % en peso, respecto al total de la masa, de un compuesto que contenga un elemento del quinto grupo principal; en particular, de 1 a 8 % en peso de trióxido de antimonio.
- 10.

- De las masas de moldeo a base de poliéster conformes a este invento pueden prepararse por los métodos usuales de conformación, como colada, fundición inyectada y extrusión, piezas moldeadas incombustibles hasta autoextinguibles que presentan valiosas propiedades.
- 15.

- En particular, las nuevas masas de moldeo son aptas como materiales "Engineering-Plastic", propias para la fabricación de cuerpos moldeados, como engranajes, recipientes para productos químicos o alimenticios, piezas de maquinaria y piezas de aparatos, placas y también artículos semimanufacturados, que pueden modelarse por arranque de viruta.
- 20.

- En la patente austríaca 295.860 se describen masas de moldeo termoplásticas a base de poliéster que para mejorar las propiedades de tenacidad se mezclan con polimerizados mixtos de estireno-butadieno. En la página 2, líneas 26 y 27, de dicha patente se menciona
- 25.

- que la adición de poliestireno conduce a la fragilización del material. Precisamente en contra de esta afirmación resulta muy sorprendente e imprevisible que la tenacidad de impacto en entalla de las masas de moldeo
5. de este invento esté aumentada respecto a la de un poliéster puro y que la tenacidad al impacto, comparativamente con la de una masa de moldeo de poliéster mezclada con un compuesto organo-halogenado orgánico de peso molecular bajo, sea muy superior. Es además asombroso
10. que ya con adiciones relativamente bajas de un politribromoestireno se llegue a ajustes autoextinguibles, y con adiciones mayores a ajustes incombustibles, lo cual tiene la ventaja de que entonces no se ha de emplear conjuntamente ningún compuesto de acción sinérgica, que
15. reduciría todavía las propiedades de tenacidad.

Los ejemplos que siguen ilustran el objeto del invento. Los datos ponderales son porcentajes en peso, referidos al total de la masa de moldeo. Los métodos según norma con que se han determinado las

20. características están indicados en los ejemplos respectivos.

PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

Ejemplo A: Preparación de tereftalato de polibutileno

25. En un reactor de 10 litros provisto de agitador, admisión de nitrógeno y columna separadora se depositan 3000 g de tereftalato de dimetilo, 2800 g de butandiol-1,4 y 1,78 g de tetrakisopropilato de titanio. Agitando y haciendo pasar nitrógeno, se separa por des-

tilación en el curso de 4 1/2 horas 98,5 % de la cantidad teórica de metanol, mientras la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 200° C.

5. Luego se transfiere la mezcla a un segundo reactor, se aplica en el curso de 1 1/2 horas un vacío de 0,5 Torr y al mismo tiempo se aumenta la temperatura de la reacción hasta 250° C. Al cabo de 3 horas más, se da fin a la reacción, se exprime la fusión en vetas por medio de boquillas, se templan las vetas en agua a 18° C y se las desmenuza en un granulado cilíndrico de 2 x 3 mm, incoloro, que presenta una viscosidad relativa de 2,13.
- 10.

PREPARACION DE LAS MASAS DE MOLDEO

Ejemplo 1

15. 56 % en peso de teroftalato de polibutileno preparado según el Ejemplo A y que se ha secado durante 10 horas a 100° C en vacío se mezcla en una mezcladora de tambaleo con 14 % en peso de politribromoestireno y 30 % en peso de fibras de vidrio y a continuación se granula con ayuda de una extrusora a temperatura de 240° C. Se seca el granulado a 100° C
20. durante 10 horas y luego se le exprime, con ayuda de una máquina de fundición inyektada, en cuerpos de muestra para las mediciones. La temperatura de la zona de entrada es aquí de 220° C, la temperatura del cilindro de 240° C, la temperatura de la zona de salida de 260° C y la temperatura del molde
25. de 80° C. El tiempo de ciclo para la preparación de los cuerpos de molde es de 45 segundos. Los datos característicos están expuestos en la tabla adjunta. (Tabla 1).

El politribromoestireno empleado presenta una don-

sidad de $2,3 \text{ g/cm}^3$ y un contenido de bromo de 69 % (fabricante: Chemische Fabrik Kalk GmbH, Alemania). Las fibras de vidrio empleadas las fabricas, con la designación CS 419/XI, la firma Owens Corning Fiberglass, de Bélgica.

5.

Ejemplo 2

Procediendo como en el Ejemplo 1, se preparan cuerpos de muestra de la composición siguiente:

53,3 % en peso de tereftalato de polibutileno

13,3 % en peso de politribromoestireno

10. 4,8 % en peso de trióxido de antimonio y

28,6 % en peso de fibras de vidrio.

Las características están expuestas en la

Tabla 1.

Ejemplo 3 (Ejemplo de comparación)

15.

Se preparan, en las condiciones del Ejemplo 1, cuerpos de muestra constituidos por 70 % en peso de tereftalato de polibutileno y 30 % en peso de fibras de vidrio. Las características están expuestas en la Tabla 1.

20.

Ejemplo 4 (Ejemplo de comparación)

Procediendo como en el Ejemplo 1, se elabora una mezcla de

59,5 % en peso de tereftalato de polibutileno

7,0 % en peso de decabromodifenilo

25. 3,5 % en peso de trióxido de antimonio y

30,0 % en peso de fibras de vidrio

para formar cuerpos de muestra. Las características están expuestas en la Tabla 1.

Propiedades mecánicas de aleaciones de tereftalato de polibutileno/poli-
tribromoestireno reforzadas con fibras de vidrio

Ejem- plo Nº	Den- si- dad (g/ cm ³)	Resis- tencia a la trac- ción 23°C (kp/ cm ²) DIN 53 455	Resis- tencia a la fle- xión 23°C (kp/ cm ²) ASTM D 790	Mode- lo de fle- xión 23°C (kp/ cm ²) DIN 53 457	Tena- cidad al im- pacto 23°C (omkp/ cm ²) DIN 53 453	Tenaci- dad al impacto en en- talla 23°C (omkp/ cm ²) DIN 53 453	Estabili- dad de la forma en caliente ISO/R 75 (20) Proc.A	Combustibili- dad ASIM D 635 cm/min
1	-	1220	1980	85600 [⊗]	32,4	11,5	-	Autoextingui- ble espesor de la muestra: 4 mm
2	1,698	1160	1830	92300 [⊗]	-	-	-	no combustible espesor de la muestra: 4 mm
3	1,53	1330	2020	85.000	40	8	205	combustibilidad; 1,2 cm/min espesor de la muestra: 4 mm
4	1,66	1200	2000	90.000	24	6	205	no combustible espesor de la muestra: 1/2 pulgada

⊗ Modelo de flexión según ASTM D 790.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se de-
claran nuevas y de propia invención las siguientes rei-
vindicações con prioridad de la solicitud de patente
suiza nº 17661/73 del 17 de Diciembre de 1973.

1. Procedimiento para obtener masas de moldeo

- de poliéster, termoplásticas, ininflamables y reforzadas con fibras de vidrio, que esencialmente contienen un poliéster saturado y eventualmente sustancias de acción sinérgica, caracterizado por efectuarse una composición de la masa con 3 a 30 % en peso de politribromoestireno respecto al total de la masa formada.
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente la composición se realiza con 6 a 20 % en peso de politribromoestireno.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que el poliéster saturado contiene intracondensado 40 % en peso a lo menos de radicales de ácido tereftálico y 40 % en peso a lo menos de radicales de alquilendiolo con 2 a 10 átomos de carbono o del radical de 1,4-dihidroximtilciclohexano.
15. 4. Procedimiento, según la reivindicación 3 caracterizado en que los radicales de los alquilendiolo contiene de 2 a 4 átomos de carbono.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el poliéster saturado es un tereftalato de polialquileno cuyo radical alquilénico contiene de 2 a 4 átomos de carbono.
25. 6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado en que el poliéster saturado es un tereftalato de polibutileno.
7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que en el poliéster saturado están intracondensados de 0,1 a 2 moles % de un compuesto que presenta más de dos grupos formadores de poliéster.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la composición participan de 5 a 60 % en peso de fibras de vidrio respecto al total de la masa.

5. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque preferentemente la composición contiene de 10 a 40 % en peso de fibras de vidrio.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque suplementariamente se selecciona para formar la composición en calidad de substancia de acción sinérgica, de 0,5 a 10 % en peso, respecto al total de la masa, de un compuesto que contiene un elemento del quinto grupo principal del Sistema Periódico.

15. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por elegirse de 1 a 8 % en peso de trióxido de antimonio.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el poliritribromoestireno presenta un grado de polimerización de 100 a 6000, y particularmente de 500 a 4000.

20. 13. Procedimiento para obtener masas de moldeo, termoplásticas, ininflamables, y reforzadas con fibra de vidrio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 de Diciembre de 1974

p a.

JAIMESERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MCRA