

3  
PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Pm. 26817-SPAIN

434953

Int. Cl.: C08L

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIESTER  
REFORZADAS.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
británica, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, London S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar composiciones termoplásticas de poliéster.  
Los poliésteres cristalizables termoplásticos, preparados a  
partir de alcoholes dihidricos saturados y ácidos dicarbo-  
xílicos aromáticos saturados, son bien conocidos en su uti-

5

lización como polvos de moldeo, particularmente cuando se refuerzan con cargas tales como fibras de vidrio. En ciertas aplicaciones de los polvos de moldeo reforzados, es conveniente que la composición exhiba una elevada viscosidad en fundido cuando se somete a condiciones de bajo esfuerzo cortante, al mismo tiempo que tenga una baja viscosidad en fundido cuando se somete a condiciones de elevado esfuerzo cortante, tales como las encontradas durante la fabricación de la composición en los procesos de moldeo, tales como moldeo por inyección para formar artículos conformados.

Según la invención, se proporciona una composición de poliéster reforzada, que comprende un poliéster lineal, termoplástico, cristalino, 2 a 80 % en peso, de la composición, de una carga reforzante y una cantidad suficiente de un ácido carboxílico alifático, o una sal del mismo, para incrementar la viscosidad en fundido de la composición bajo condiciones de pequeño esfuerzo cortante, en donde el ácido carboxílico alifático, o sal del mismo, contiene de 1 a 8 átomos de carbono cuando el ácido es monobásico y de 2 a 16 átomos de carbono cuando el ácido es dibásico. Con el fin de que el aditivo sea eficaz en proporcionar características de viscosidad en fundido en función del esfuerzo cortante, es necesario que no sea apreciablemente volátil bajo las condiciones de procesado utilizadas.

Poliésteres adecuados son los derivados de alcoholes dihidricos y ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados o sus derivados, particularmente los basados en ácido tereftálico o 1,2-bis(4-carboxifenoxi)etano tal como poli(tereftalato de etileno), poli(etileno-etano)-1,2-di(oxi-4-benzoato) y poli(tereftalato de tetrametileno) y copolímeros de los mismos.

El poliéster preferido es un polímero en el cual por lo menos el 80 % en peso de las unidades recurrentes de la cadena polimérica, son unidades de tereftalato de tetrametileno.

5 El ácido carboxílico alifático de la composición se encuentra preferiblemente en forma de una sal metálica, particularmente una sal de metal alcalino. Entre los materiales más eficaces se encuentran los de bajo peso molecular, siendo particularmente eficaces el acetato sódico y el acetato potásico. Además de ser importante la volatilidad del aditivo, 10 cualquier aditivo empleado no deberá reaccionar con el poliéster para incrementar significativamente su peso molecular, debido a que tales composiciones dejan ya de mostrar las características dependientes del esfuerzo cortante de la invención. El aditivo deberá ser también termicamente estable en 15 la fusión del poliéster, debido a que la descomposición se podría traducir en la decoloración de la composición de poliéster.

Cualquier carga reforzante, que mejore la resistencia a la tracción y módulo de flexión de la composición, puede 20 ser empleada, si bien la carga preferida es fibra de vidrio. Otras cargas incluyen balotini, asbestos y mica. Igualmente, se pueden emplear mezclas de carga, tales como fibra de vidrio y balotini o vidrio y mica.

25 Las composiciones de la invención exhiben una viscosidad en fundido correspondiente al peso molecular del poliéster cuando se manejan bajo las condiciones normales de procesado que se efectúan a proporciones de esfuerzo cortante relativamente altas, pero muestran la ventaja de que se exhibe, bajo condiciones de pequeño esfuerzo cortante, una elevada 30 viscosidad en fundido, característica de un polímero de

peso molecular más alto. Un ejemplo particular de esta ventaja es el comportamiento de la composición que contiene ignífugos, cuando se somete a ensayos de llama. La elevada viscosidad de la composición bajo estas condiciones bastante severas, se traduce en una tendencia reducida a gotear en la llama. El esfuerzo cortante ejercido sobre la muestra en estos ensayos de llama, es esencialmente nulo.

En una forma de realización preferida de la invención, se proporciona una composición ignífuga reforzada, que comprende un poliéster lineal, termoplástico, cristalino, 2 a 80 % en peso, de la composición, de carga reforzante, una concentración suficiente de aditivo ignífugo para hacer que la composición sea auto-extinguidora según el Ensayo UL 94 de Underwriters Laboratories, y una cantidad suficiente de un ácido carboxílico alifático, o una sal del mismo, para hacer que la composición no sea goteante, y en donde el ácido carboxílico alifático, o sal del mismo, contiene de 1 a 8 átomos de carbono cuando el ácido es monobásico y de 2 a 16 átomos de carbono cuando el ácido es dibásico. La tendencia que tiene una muestra a gotear en un ensayo de quemado, depende fuertemente del espesor de la muestra a examinar. Para el espesor de muestra utilizado normalmente en el ensayo UL 94 (3,175 mm), no es aparente ningún problema de goteo en las composiciones de poliéster de control, en el caso de que el poliéster tenga un peso molecular suficientemente alto (tal y como se indica por las mediciones de la viscosidad intrínseca) y tenga un nivel adecuado de ignífugos para proporcionar una composición auto-extinguidora. Con el fin de demostrar la eficacia de los aditivos de la invención, es necesario utilizar muestras con un espesor de 1,58 mm o inferior en el método de UL-94. Bajo estas condiciones, las compo-

siciones de poliéster ignífugas, cargadas con vidrio, de control, exhiben normalmente goteo mientras que las composiciones que contienen una cantidad suficiente de aditivo carboxílico de la invención no son goteantes.

5 Otro ejemplo del valor de un material que exhibe una viscosidad que depende del esfuerzo cortante, es el que se produce en los procesos de moldeo por soplado. Aunque estos procesos se operan normalmente en ausencia de cargas reforzantes, puede estar presente hasta un 10 % aproximadamente de  
10 carga tal como fibra de vidrio, cuando se requiere un artículo moldeado por soplado de alta rigidez. En el proceso de moldeo por soplado, el material a soplar deberá ser de elevada viscosidad de modo que el artículo soplado mantenga una forma estable hasta que se enfríe por debajo del punto de reblandecimiento del material. Puede que no sea practicable el obtener  
15 esta elevada viscosidad usando un poliéster de alto peso molecular, debido a la dificultad que podría experimentarse en el manejo de la fusión de elevada viscosidad de dicho material bajo condiciones de elevado esfuerzo cortante.

20 Se ha encontrado que el efecto de la viscosidad dependiente del esfuerzo cortante, puede obtenerse en presencia de una amplia variedad de otros aditivos, y, por lo tanto, la invención es particularmente útil en el campo de los polvos de moldeo de poliéster termoplástico, en donde se pueden incluir una variedad de otros aditivos, tales como cargas no  
25 reforzantes, pigmentos, estabilizadores, lubricantes y productos químicos ignífugos.

Podrá apreciarse que la concentración del material carboxílico alifático, requerido para producir un incremento  
30 significativo en la viscosidad en fundido bajo condiciones de

pequeño esfuerzo cortante, o para producir composiciones no goteantes, dependerá de muchos factores, incluyendo el tipo de aditivo que contiene grupos carboxilo, el tipo de políester termoplástico, la cantidad presente de otros materiales, particularmente en donde dichos otros materiales ejercen un efecto sinérgico, y de ningún modo de las condiciones de esfuerzo cortante que se obtienen en una aplicación particular de las composiciones. En general, no se obtiene un efecto útil a menos que la viscosidad en fundido se pueda incrementar en por lo menos 5 %, medida bajo las condiciones de esfuerzo cortante que se obtienen en la aplicación proyectada en comparación con las composiciones que no contienen los aditivos prescritos. Las concentraciones preferidas del aditivo que contiene grupos carboxilo, están comprendidas entre 0,1 y 2 % en peso de la composición.

Sorprendentemente, el efecto observado es mucho más significativo en presencia de fibra de vidrio que en el políester solo, lo cual sugiere que la fibra de vidrio ejerce un esfuerzo sinérgico en el proceso. Con ciertos políesteres, el aditivo que contiene carboxilo puede incluso disminuir la viscosidad para bajas proporciones de esfuerzo cortante.

La fibra de vidrio utilizada puede ser cualquiera de las formas que existen en el comercio, útiles en el reforzamiento de termoplásticos. Dichas fibras de vidrio, están revestidas invariablemente con acabados superficiales que consisten en diversos materiales, tales como en primados de películas, para proteger las fibras de la abrasión, y promotores de la adhesión, tales como silanos, para mejorar la unión entre la fibra de vidrio y el material termoplástico. Las composiciones pueden contener de 2 a 80 % en peso, de la composición de fibra

de vidrio, si bien se prefieren las composiciones que contienen de 5 a 50 % en peso de vidrio.

5 Los ignífugos útiles en la invención se pueden elegir entre una amplia variedad de ignífugos conocidos, particularmente compuestos orgánicos halogenados y conteniendo fósforo. Los compuestos preferidos para utilizarse con los polvos de moldeo de poliéster, son los materiales que contienen bromo, tales como benceno o tolueno bromados, difenilos o difeniléteres bromados y anhídrido ftálico bromado. Son particularmente adecuados los compuestos que contienen por lo menos 50 % en peso de halógeno elemental. Como ejemplos se pueden mencionar hexabromobenceno, pentabromotolueno, penta y decabromodifenilo, penta y decabromodifeniléter y anhídrido tetrabromoftálico. Cuando se usan compuestos halogenados, es conveniente incluir  
10 compuestos de arsénico, antimonio o bismuto, particularmente óxido de antimonio, ya que los mismos pueden actuar sinérgicamente con el compuesto halogenado para producir un efecto realizado.

La concentración de ignífugo necesaria para hacer  
20 que las composiciones tengan características de alto-extinción, según el método de ensayo de UL 94, está comprendida normalmente entre 3 y 20 % de ignífugo, en peso de la composición, opcionalmente junto con 2 a 10 % de un compuesto de arsénico, antimonio o bismuto. Las composiciones típicas contienen de  
25 5 a 15 % de ignífugos bromados junto con 3 a 8 % de óxido de antimonio.

Para el caso de composiciones que contienen poli(tereftalato de tetrametileno), 30 % en peso de fibra de vidrio y acetato sódico, se ha encontrado que 0,1 % de acetato sódico  
30 produce aproximadamente una disminución de 5 a 10 % en el

índice de flujo en fundido, medido a 240°C y utilizando el ensayo de flujo en fundido de ASTM D1238 - 70, empleando un diámetro de boquilla de 2,095 mm y una longitud de la misma de 8 mm, siendo la carga total, incluyendo el émbolo, de 2,16 kg. Este ensayo se realiza bajo condiciones de pequeño esfuerzo cortante (aproximadamente  $2 \times 10^4 \text{N/m}^2$ ).

Los aditivos que contienen carboxilo, usados en la invención, se mezclan convenientemente con el poliéster mediante un proceso de mezclado en fusión. Un aparato adecuado para llevar a cabo el proceso consiste en un extruder de husillo, particularmente un extruder capaz de separar los materiales volátiles, tales como agua, durante la operación de mezclado. Los aditivos se pueden mezclar en el poliéster durante la polimerización del poliéster, pero, a menos que los mismos sean inertes con respecto a la reacción de polimerización, ellos solamente deberán añadirse al recipiente de polimerización al final de dicha polimerización. Es preferible efectuar la operación de mezclado en un extruder de husillo junto con la adición de fibras de vidrio y cualquier otro material, tales como ignífugos, que han de incluirse en la composición final.

Las composiciones de la invención exhiben excelentes propiedades físicas además de las aquí descritas, y pueden tener muchas aplicaciones. Resultan adecuadas para gran parte de los componentes de automóviles, tales como tapas de distribución y rotores, bobinas de encendido, conmutadores reductores y trinquetes.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo Comparativo A

Se combinan 1,96 kg de poli(tereftalato de tetrametileno) con 40 g de acetato sódico anhidro en un extruder ven-

tilado, de un solo husillo, de 38 mm, a una temperatura de 240°C. El índice de flujo en fundido de la muestra se mide utilizando el ensayo ASTM descrito con las condiciones especificadas para la boquilla, carga y temperatura. Se obtiene un índice de flujo en fundido de 11,8. Se obtuvo un valor de 18 para el poliéster básico que no contiene acetato sódico. Estas cifras representan una proporción de disminución del índice de flujo en fundido de solo 1,7 % para la adición de cada 0,1 % de acetato sódico.

EJEMPLO 1

Se combinan composiciones que contienen poli(tereftalato de tetrametileno) con 30 % en peso de fibra de vidrio, con 0,1 % y 0,5 % respectivamente, en peso, de acetato sódico (estando basados todos los porcentajes en el peso total de la composición). La combinación se efectúa en un extruder de husillo a 240°C. La siguiente tabla demuestra la observación de una reducción significativa en el índice de flujo en fundido (correspondiente a un incremento en la viscosidad en fundido). El peso moléculas del polímero de las muestras se determina en una solución al 1 % en peso en orto-clorofenol, a 25°C. Resulta claro que el peso molecular del poliéster no es afectado significativamente por la presencia del acetato sódico y que las cifras del índice de flujo en fundido representan una caída de aproximadamente 5 a 14 % para la adición de cada 0,1 % de acetato sódico.

| Acetato sódico (%) | Índice de flujo en fundido | Viscosidad intrínseca |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|
| 0                  | 9,0                        | 0,92                  |
| 0,1                | 8,5                        | -                     |
| 0,5                | 2,5                        | 0,88                  |

El efecto del esfuerzo cortante sobre la viscosidad en fundido fue examinado para las muestras que contenían 0 % y 0,5 % de acetato sódico y se muestra claramente en la figura 1 adjunta en la cual las curvas A y B muestran los resultados obtenidos con las composiciones que contenían 0 % y 0,5 % de acetato sódico, respectivamente. Estos resultados fueron obtenidos por viscometría capilar, como se describe en el Capítulo 2 del libro "Viscometry" publicado por E Arnold and Co. en 1949. Se emplearon capilares de una relación longitud/diámetro de 12,7:1 y diámetros de 1, 2 y 4 mm.

#### EJEMPLO 2

Se combina poli(tereftalato de tetrametileno) junto con 2 % en peso del polímero de acetato sódico y un sistema ignífugo que consiste en pentabromotolueno (8 % en peso), trióxido de antimonio (3 % en peso), estando basados todos los porcentajes en el peso total de la composición. Las propiedades de ignifugación de la composición se compararon con las propiedades ignífugas de la misma composición que no contenía acetato sódico, según el procedimiento de ensayo del Ensayo No. UL 94 de Underwriters Laboratories (septiembre, 1972) especificando el ensayo de quemado vertical para la clasificación de materiales. Se utilizó una muestra cuyo espesor era de 1,58 mm.

Puede observarse que mientras que la composición de control, que no contiene acetato sódico, muestra una notable tendencia hacia el goteado en el ensayo de quemado, esta tendencia se suprime por la presencia de acetato sódico en la composición.

#### EJEMPLO 3

Composiciones que contenían poli(tereftalato de te-

5 trametileno), conteniendo 30 % de vidrio, 11 % de anhídrido tetrabromoftálico y 3 % de trióxido de antimonio, se combinaron con diversos niveles de acetato sódico, según el procedimiento del Ejemplo Comparativo A. El efecto sobre el índice de flujo en fundido se muestra en la siguiente tabla.

| Acetato sódico (%) | Índice de flujo en fundido |
|--------------------|----------------------------|
| 0                  | 11,0                       |
| 0,5                | 6,7                        |
| 1,0                | 2,2                        |
| 2,0                | 0,6                        |

Todos los porcentajes están basados en el peso total de la composición.

#### EJEMPLO 4

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que el acetato sódico es reemplazado por 1 % de acetato potásico en peso de la composición cargada con vidrio. La muestra de control, que no contenía acetato potásico, poseía un índice de flujo en fundido, bajo condiciones normales, de 3,8, mientras que el índice de flujo en fundido de la composición trata-  
15 da con acetato era de 0,5.

#### Ejemplo Comparativo B

20 Una muestra de poli(tereftalato de etileno) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,65, medida en una solución al 1 % en peso de orto-clorofenol a 25°C, se combina con 1 % en peso de acetato sódico, en un extruder ventilado de un solo husillo, a una temperatura de 285°C. El índice de flujo en fundido del poliéster y del poliéster que contiene acetato sódico,

5 resulta ser de 203 y 298 respectivamente, medido por el ensayo ASTM descrito, pero usando una temperatura de 285°C indicando con ello que la viscosidad en fundido disminuye en presencia de acetato sódico cuando se examina bajo condiciones de pequeño esfuerzo cortante.

EJEMPLO 5

10 Una muestra de poli(tereftalato de etileno) usada en el Ejemplo Comparativo B, se combina a 285°C en un extruder de husillo con 30 % de fibra de vidrio. Una muestra separada se combina adicionalmente con 1 % en peso de la composición de acetato sódico. Los índices de flujo en fundido, para las dos muestras, son de 59 y 5 respectivamente, lo cual demuestra un gran incremento en la viscosidad en fundido en condiciones de bajo esfuerzo cortante.

15 N O T A

=====

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 8150/74 de 22 de febrero de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-

25 ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIESTER REFORZADAS; caracterizándose por lo siguiente:

30 1.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéster reforzadas, caracterizado porque comprende mezclar

un poliéster lineal, termoplástico, cristalino, con 2 a 80 % en peso, de la composición, de una carga reforzante, y con una cantidad suficiente de un ácido carboxílico alifático, o una sal del mismo, para incrementar la viscosidad en fundido de la composición en condiciones de bajo esfuerzo cortante, cuyo ácido carboxílico alifático, o sal del mismo, contiene de 1 a 8 átomos de carbono cuando el ácido es monobásico y de 2 a 16 átomos de carbono cuando el ácido es dibásico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla, además, una cantidad suficiente de aditivo ignífugo para hacer que la composición tenga características de auto-extinción según el Ensayo UL 94 de Underwriters Laboratories.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la carga reforzante se elige entre fibra de vidrio, balotini, mica y asbestos.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal carboxílica alifática es una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico monobásico.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de ácido carboxílico alifático, o sal del mismo, es de 0,1 a 2 % en peso de la composición.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster lineal termoplástico es un polímero en el cual por lo menos el 80 % en peso de las unidades de la cadena polimérica, son unidades de tereftalato de tetrametileno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-

terizado porque el aditivo ignifugo se mezcla en una cantidad de 3 a 20 % en peso de la composición.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se incorporan de 2 a 10 % en peso, de la composición, de un compuesto de arsénico, antimonio o bismuto.

9.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéster reforzadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

10. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 FEB. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

.. ~~CONFIDENTIAL~~ / MODET  
P. p. Firmado: L. Gustá Forastón

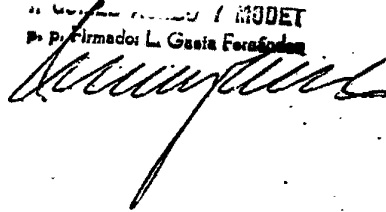
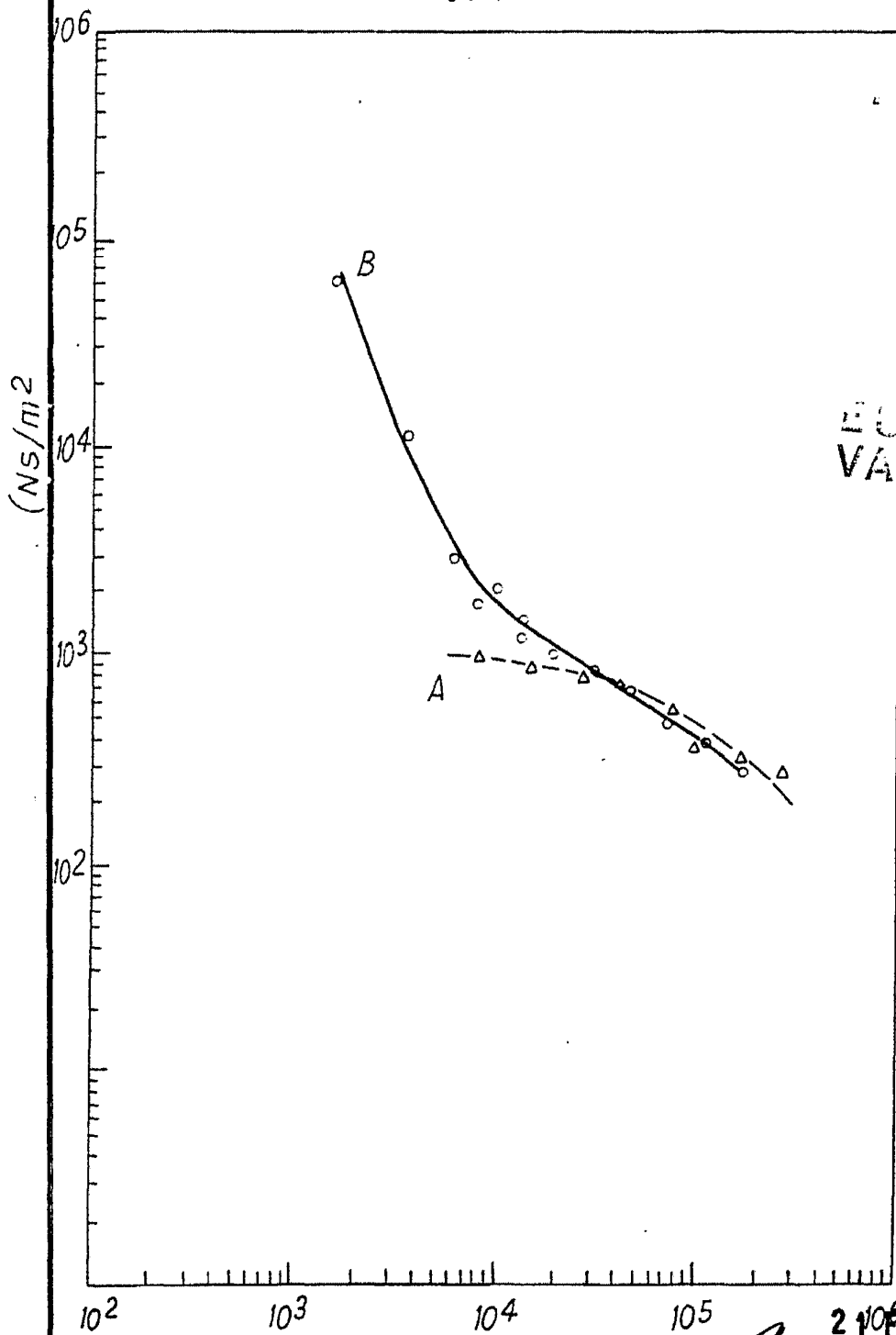


FIG. 1



ESCALA VARIABLE

Madrid 2 FEB. 1975  
I. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. p. Firmados L. Gasia Fernández