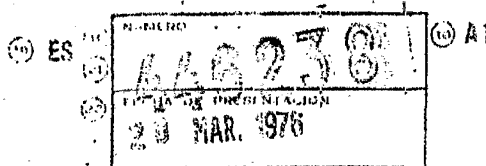




ESPAÑA



PATENTE DE INVENCION

(40) NUMERO DE PATENTE	(41) FECHA	(42) PAIS
P 25 12 503.5	21 marzo de 1.975	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA
(43) REGIMEN DE PATENTE	(44) LABORACION INDUSTRIAL	(45) DERECHO DE PATENTE
	CO8L; CO8K	
(64) TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO TERMOPLASTICOS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. PETER HORN; Dr. ROLF WURMB, Dr. BERND LEUTNER, Dr. WOLFGANG SEYDL, Dr. RAINER THEYSOHN, y Dr. HANS-ULRICH SCHLIMPER		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACBBO		

BAD ORIGINAL

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo de poliamida llenados o sin llenar que contienen para reducir la inflamabilidad unos agentes ignífugos.

Es conocido hacer compuestos de moldeo de poliamida resistentes a la llama añadiéndoles por ejemplo, agentes ignífugos conteniendo halógeno conjuntamente con un compuesto metálico, sinérgicamente activo.

Como compuesto sinérgico se utiliza en este caso, por regla general, trióxido de antimonio. Con el fin de lograr una inflamabilidad satisfactoria se necesita, sin embargo, un 6-10 % de trióxido de antimonio. Esto resulta inconveniente, ya que cantidades tan elevadas de este aditivo pueden perjudicar las propiedades mecánicas de los compuestos de moldeo.

Se ha encontrado que las desventajas del estado de la técnica pueden evitarse mediante la invención.

El objeto de la invención consiste en compuestos de moldeo compuestos de una poliamida lineal, agentes ignífugos orgánicos a base de compuestos de halógeno y compuestos metálicos, sinérgicamente activos, así como en caso dado cargas y fibras. Dichos compuestos de moldeo están caracterizados por contener como compuesto metálico, sinérgicamente activo aquel trióxido de antimonio que se obtiene en una suspensión acuosa de un soporte inorgánico a partir de una solución de haluro de antimonio III acuosa por adición de una solución acuosa de una base aumentando el valor pH a 6 a 8, precipitación sobre el soporte y separación de las sustancias sólidas de la fase acuosa.

El óxido de antimonio a utilizar según la invención se incorpora en el polímero convenientemente junto con el agente ignífugo orgánico y, en caso dado, una carga que aumenta la rigidez del material, como p.ej. fibras de vidrio.

5. El óxido metálico previsto según la invención permite reducir la cantidad de éste por la mitad, como mínimo, de la cantidad que se necesita normalmente. Además, también es posible reducir la cantidad normalmente utilizada en agente ignífugo por un 20 a 40 %.

10. El trióxido de antimonio contenido según la invención en los compuestos de moldes se puede obtener de tal forma que se introduzca en la suspensión acuosa del soporte inorgánico primero la sal de antimonio (III) y luego se neutraliza a continuación. Sin embargo, también es posible, sobre todo cuando se emplean soportes que no permanecen estables en el medio ácido, introducir la solución de sal de antimonio (III) y la solución acuosa de la base al mismo tiempo y de mantener un valor pH de 6 a 9 en la mezcla de reacción.

20. Como materiales soporte inorgánicos entran en consideración en principio todas las sustancias inorgánicas que son insolubles en agua y compatibles con las poliamidas con las cuales se han de moldear. Convenientemente, los soportes no deberán ser demasiado duros o abrasivos para que no dañen los dispositivos en los cuales se moldean conjuntamente con las sustancias plásticas. Convenientemente, han de presentar una dureza según la escala Mohs de 1 a 8, preferentemente 1 a 6.

Como soportes entran en consideración junto con ácido silícico y silicatos,

tales como silicatos floculados p.ej. caolín o talco, también óxido de aluminio o bien hidróxidos, dióxido titánico o carbonato cálcico. Los soportes se utilizan convenientemente en tamaños de grano de 0,1 a 100 μm , preferentemente 1 a 20 μm .

5 La concentración de los materiales soporte en la suspensión depende, entre otros, del material respectivo que se utiliza, ya que p.ej. los silicatos floculados, tales como caolín o talco hinchan por lo que en este caso se pueda elegir solamente concentraciones inferiores. Por lo general, la concentración de la suspensión ascenderá a un 1,5 % en peso, como mínimo.

10 Las soluciones de haluro de antimonio (III) se emplean usualmente como soluciones 1 a 3 molares. Además resulta conveniente adicionarle hasta 1 mol de haluro sódico por mol de haluro de antimonio (III) y/o la cantidad correspondiente de hidrácido halogenado, ya que esto favorece la hidrólisis del trihaluro de antimonio.

15 Empleando soluciones de amoníaco como base entran en consideración unas concentraciones de 10 a 33 y para lejías alcalinas, p.ej. sosa cáustica o lejía de potasio, concentraciones de 10 a 50 % en peso.

20 Para lograr una precipitación en lo posible completa no se elegirá una velocidad de reacción demasiado elevada. Por esta razón resulta conveniente regular la neutralización de tal forma que no se adicionen más que 0,36 moles normales de una base n-valente por minuto, referido a 1 litro de suspensión de soporte.

Resulta conveniente, después de adicionados todos los componentes de reacción,

de hacer la mezcla reaccionar ulteriormente por 10 a 60 minutos, antes de comenzar separando las sustancias sólidas de la solución. Es posible que el valor pH baje nuevamente durante este proceso y en tal caso se ajustará el valor pH antes de la separación nuevamente al valor deseado de 6 a 8.

5 La reacción se puede efectuar a temperatura ambiente (20°C) o también a temperaturas más elevadas. Convenientemente se realizará a temperaturas de 30 a 80°C.

El trihaluro de antimonio, especialmente el tricloruro de antimonio se empleará en una cantidad tal referido al soporte sólido que la carga presente un contenido en óxido de antimonio (III) de un 30 a 60 % en peso.

10 La relación de soporte a óxido metálico se halla por lo general entre 20 : 90 y 80 : 20, se prefiere la relación de 40 : 60 y 60 : 40.

La concentración en Sb_2O_3 en los compuestos de moldeo acabados según la invención está comprendida entre 2 y 16, preferentemente entre 4 y 10 % en peso, referido a todo el compuesto de moldeo.

15 Las poliamidas que se pueden utilizar para los propósitos de la invención son p.ej. policondensados lineales de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono o bien policondensados a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos, tales como poliamida-6,6, -6,9, -6,10, -6,12, -8,8, -12,12. Además entra en consideración los policondensados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, con diaminas, tales como hexametildiamina u octametildiamina, policondensados a partir de sustancias de partida aralifáticas, tales como m- y p-xilendiaminas y

20

ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, así como policondensadas a base de sustancias de partida alicíclicas, tales como ácido ciclohexano-dicarboxílico, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 4,4'-diaminodiciclohexilpropano. Además entran en consideración las copoliámidas y las mezclas de poliamida.

Los valores K de las poliamidas (medidas según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), pág. 58 a 25°C en una concentración de 0,5 g en 100 ml de ácido sulfúrico al 98 %) han de encontrarse entre 60 y 85, preferentemente 65 y 75.

Como cargas para los compuestos de moldeo reivindicados pueden emplearse fibras de vidrio, pero también otras fibras de refuerzo, tales como fibras de carbono, de asbesto, de titanato sódico, además bolas de vidrio, tiza, caolín o caolín calcinado y talco.

Las fibras de vidrio utilizadas como refuerzo pueden emplearse en forma de sílona troceada o de sílona de roving. Puedan estar pretratadas con los emulsionantes y adherentes usuales a base de silanos orgánicos, tales como p.ej. γ -aminopropiltriethoxisilano. La longitud media de las fibras de vidrio en la mezcla ha de estar comprendida convenientemente entre 0,05 y 1 mm, preferentemente entre 0,10 y 0,4 mm. Se emplean en cantidades de 10 a 60, preferentemente 10 a 35 % en peso referido a los compuestos de moldeo. Las fibras de vidrio constarán, preferentemente del así llamado vidrio F; pero también son apropiados aquellos a partir de vidrio A o C.

Como agentes ignífugos entran en consideración los compuestos conteniendo halógeno, especialmente los compuestos conteniendo halógeno orgánicos que

permanecen térmicamente estables bajo las temperaturas de elaboración de la poliamida. A ellos pertenecen en especial los compuestos halogenados, aromáticos, tales como pentabromotolueno, hexabromobifenilo, decabromobifenilo, decabromobifeniléter, los compuestos bromados, aromáticos, tal y como se forman por ejemplo en la reacción de tetrabromobisfenol A y epiclorhidrina. Son especialmente apropiados también los productos de adición que se forman en la reacción del hexaclorociclopentadieno con dienos, por ejemplo ciclooctadieno. Sus concentraciones se hallan entre 4 y 20 % en peso, preferiblemente entre 6 y 15 % en peso, referido al compuesto de moldeo total.

Además de los aditivos mencionados, los compuestos de moldeo de la invención pueden contener los estabilizadores, agentes auxiliares de elaboración, lubricantes, colorantes y pigmentos usuales. Los aditivos pueden incorporarse en los plásticos de poliamida con las máquinas conocidas por ejemplo extrusionadoras, rodillos o amasadores. En algunos casos puede ser conveniente premezclar los aditivos o de formar un concentrado del aditivo con reducidas cantidades de la sustancia plástica e incorporar esta a continuación en la cantidad principal de la sustancia plástica. Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplo 1

Obtención de la carga.

Se mezcla una suspensión de 100 g de caolín en 1,9 l de agua bajo agitación intensiva con 260 cm³ de una solución de cloruro de antimonio (III) clorhídrica [600 g SbCl₃]. A continuación se introduce la suspensión en una solución de NH₃ al 19 % en peso con una velocidad de 0,205 moles de NH₃/minuto, lo que equi-

vale a una velocidad de adición de 0,108 moles de Mg_3 /minuto, referido a 1 l de la suspensión. Para completar la hidrólisis se reajusta el valor pH después de 5 a 10 minutos, se filtra a continuación y se lava eliminando el cloruro. Después del secado [12 h/120°C], la sustancia sólida presenta la siguiente composición analítica:

soporte [%]	50,0 ± 2
Ca_2O_3 [%]	50,0 ± 2
cloruro [%]	<0,2

Ejemplo 2

10 Obtención de los compuestos de moldeo

Una policaprolactama con un valor K de 72 se funde en una extrusora de husillo doble a temperatura de 270°C aproximadamente. Las fibras de vidrio y los demás aditivos se introducen por un orificio que se encuentra corriente-abajo tal y como se describe en la memoria de patente estadounidense 3 304 262 o en "Kunststoffe", tomo 49 (1959), pág. 543. Las cantidades adicionadas figuran en la tabla 1. Los por cientos indicados se refieren al peso. La mezcla se comprime a través de una tobera, se separa en forma de macarrón y después de enfriado se granula. A partir de los granulados se moldean por inyección unos cuerpos de ensayo con las dimensiones 1,5 x 11 x 130. El ensayo de combustión se realizó según la prescripción de Underwriter's Laboratories, boletín No. 94, exponiendo los cuerpos de ensayo suspendidos verticalmente por 10 segundos a una llama de mechero Bunsen. Se determinaron los tiempos de combustión de cada vez 10 cuerpos de ensayo. Los tiempos de combustión indicados en la tabla 2 representan valores medios

por espáccimen.

Se emplean las siguientes cargas dotadas:

prueba A: talco con 50 % de Sb_2O_3

prueba B: caolín con 50 % de Sb_2O_3

5

Tabla 1.

1. 14 % del producto de adición a partir de 2 moles de hexaclorociclopentadieno y 1 mol de ciclooctadieno

8 % de Sb_2O_3

35 % de fibras de vidrio

10

2. 12 % del agente ignífugo como bajo 1.

10 % de la prueba A, equivalente a un 5 % de Sb_2O_3

35 % de fibras de vidrio

3. 15 % del agente ignífugo como bajo 1.

8 % de Sb_2O_3

15

35 % de fibras de vidrio

4. 12 % del agente ignífugo como bajo 1.

8 % de la prueba B, equivalente a un 5 % de Sb_2O_3

35 % de fibras de vidrio.

Tabla 2

Comportamiento de combustión:

ensayo	% de óxido metálico	% de agente ignífugo	tiempo de combustión media por espécimen seg.	
5	1	8 % de Sb_2O_3	14	10
	2	5 % de Sb_2O_3 (1:1 sobre talco)	12	9-10
	3	8 % de Sb_2O_3	15	8
	4	4 % de Sb_2O_3 (1:1 sobre caolín)	12	8
10				

Se ve claramente que con los compuestos de moldeo objeto de la invención se obtienen con un contenido en trióxido de antimonio considerablemente más bajo y con un contenido reducido en agente ignífugo halogenado los mismos tiempos de combustión que en el ensayo comparativo con un contenido notablemente más elevado en componentes ignífugos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

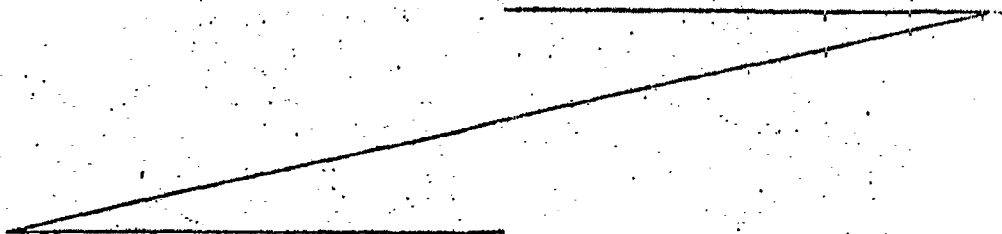
1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos, componiéndose de una poliamida lineal, agentes ignífugos a base de compuestos de halógeno y compuestos de me-

tal sinérgicamente activos, así como en caso dado cargas y fibras, caracterizado porque como compuestos de metal sinérgicamente activos se añade un trióxido de antimonio que se obtiene en una suspensión acuosa de un soporte inorgánico a partir de una solución acuosa de haluro de antimonio (III) por adición de una solución acuosa de una base aumentando el valor pH a 6 hasta 8, precipitación sobre el soporte y separación de las sustancias sólidas de la fase acuosa.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene el trióxido de antimonio conteniendo el soporte en cantidades de entre 2 y 16 % en peso, referido a todo el compuesto de moldeo.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación del soporte al trióxido de antimonio está comprendida entre 20 : 80 y 80 : 20 y preferentemente entre 40 : 60 y 60 : 40.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque éste contiene los compuestos de halógeno en cantidades de un 4 a 20 % en peso, referido al compuesto de moldeo total.



5ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 20 MAR. 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. DOMÍNGUEZ ACEBO Y RIVERA
A. S. Firmado: L. Gómez Fernández

