

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(13) ES	(11) NÚMERO 446861	(19) A1
(12) 21	(12) FECHA DE PRESENTACIÓN -9 ABR. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(14) PRIORIDADES (14) NÚMERO 14792/75	(15) FECHA 10 de abril de 1.975	(16) PAIS Inglaterra
(17) FECHA DE PUBLICIDAD	(18) CLASIFICACION INTERNACIONAL C085//C08G	(19) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(20) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para producir una composición termoplástica de poliéster. 21 FEB. 1977	CONCEDIDA	
(21) SOLICITANTE (S) Imperial Chemical Industries Limited. entidad inglesa.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1F, Inglaterra.		
(22) INVENTOR (ES) CLIVE PERCY SMITH.		
(23) TITULAR (ES)		
(24) REPRESENTANTE GOMEL-ACEBO		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones termoplásticas, ignífugas, de poliéster y, más particularmente, para preparar composiciones a base de poliésteres en los cuales al menos el 80 % en peso de las unidades polimerizadas son unidades tereftalato de tetrametileno.

El empleo de poliésteres termoplásticos tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de metileno) como materiales para aplicaciones de ingeniería, está incrementando de forma rápida. Estas aplicaciones requieren frecuentemente que los materiales usados sean auto-extinguibles. Además de ser auto-extinguibles, los materiales deberán ser resistentes al goteo de modo que se reduzca en lo máximo posible cualquier tendencia para que las partículas en combustión goteen y aumenten el riesgo de fuego. Puede disponerse de diversos ensayos para evaluar el comportamiento de combustión de tales materiales, siendo particularmente adecuado el Underwriters Laboratories Bulletin No. 94 ya que tiene en cuenta ambas características de inflamabilidad y goteo.

La Patente británica No. 1.360.121 describe composiciones termoplásticas de poliéster, ignífugas, cargadas con vidrio, en las cuales se utiliza una resina de poli(tetrafluoretileno) para hacer que las composiciones sean no góteantes, tal y como se evalúa por el ensayo de Underwriters Laboratories Bulletin No. 94 utilizando muestras de 3,17 mm de espesor. Esta patente establece que la degradación ocurre, la cual se traduce en una deterioración de las propiedades físicas de la composición, en el caso de que los ingredientes de la composición no estén totalmente secos antes de su combinación. Se ha encontrado ahora que se pueden combinar dis-

persiones acuosas de resinas de PTFE con poliésteres sin que se produzca una reducción sustancial de las propiedades físicas del poliéster. En adición, la cantidad de resina PTFE en forma de una dispersión acuosa coloidal, forma necesaria para obtener un comportamiento satisfactorio en el ensayo de Underwriters Laboratories, puede reducirse considerablemente con respecto a la gama preferida establecida en la Patente británica No. 1.360.121.

En consecuencia, se proporciona un método para la producción de una composición termoplástica de poliéster que comprende mezclar intimamente un poliéster termoplástico normalmente inflamable, una cantidad eficaz de aditivos ignífugos y poli(tetrafluoretileno) en forma de una dispersión acuosa coloidal, someter la mezcla a condiciones bajo las cuales el poliéster llega a fundirse; y separar los materiales volátiles del fundido.

Usando el método de la invención, se pueden producir composiciones que exhiben una resistencia marcadamente mejorada al goteo bajo las condiciones de combustión. De este modo, y mientras que las composiciones termoplásticas de poliéster, cargadas con vidrio, disponibles en el comercio, conteniendo aproximadamente 30 % de vidrio y suficientes aditivos ignífugos para hacerlas auto-extinguibles, se clasifican normalmente como no goteantes cuando se ensayan con muestras de 3,17 mm de espesor utilizando el ensayo de Underwriters Laboratories UL94, la inclusión de 0,1 % en peso de PTFE, añadido en forma de una dispersión acuosa, según el método de la invención, mejora las características no goteantes de la composición, de modo que las muestras se clasifican como no goteantes mediante este ensayo standard cuando se ensayan a un

espesor tan bajo como de 0,78 mm. En los ensayos más severos tales como el ensayo CEE 10 de la International Commission and Rules for the Approval of Electrical Equipment, se requieren niveles mayores de dispersión acuosa de PTFE para proporcionar un comportamiento no goteante pero, sin embargo, este ensayo demuestra también que los niveles inferiores de PTFE acuoso mejoran el comportamiento goteante en comparación con muestras que no contienen PTFE acuoso.

La operación de mezclado se puede efectuar en cualquier aparato en el cual la temperatura de la mezcla se eleve para fundir el poliéster y que esté proporcionado con medios de agitación para mezclar íntimamente los ingredientes de la composición.

Los ingredientes de la composición se pueden mezclar conjuntamente, por ejemplo mediante tamboreo antes de alimentar la mezcla al aparato de mezclado, o los ingredientes se pueden añadir a su vez al aparato de mezclado. Un método adecuado de combinación consiste en el empleo de un extruder de husillo único o doble. La mezcla de ingredientes se puede añadir a la tolva de alimentación de dicho extruder o, alternativamente, puede alimentarse el poliéster, conteniendo opcionalmente cualquiera de los ingredientes, al extruder y alimentarse entonces los restantes ingredientes al poliéster fundido por vía de una tolva situada en la zona de fusión del cilindro.

La composición íntimamente mezclada del extruder se pasa normalmente a través de una boquilla de salida para proporcionar cordones que pueden ser enfriados en agua y cortados en gránulos. Con preferencia, el extruder deberá estar proporcionado con una puerta en el cilindro del extruder para

5 separar los materiales volátiles de la composición mientras
está fundida. En el caso de que los volátiles, tales como
agua, no sean eliminados durante el paso a través del extru-
der, los mismos escapan tras pasar a través de la boquilla
de salida, pero el cordón contendrá entonces probablemente
muchos vacíos que se traducirán en la obtención de gránulos
de baja densidad en masa. Los factores que gobiernan la
selección de un extruder adecuado son bien conocidos para los
expertos en la técnica de combinación de termoplásticos, pero
10 básicamente deberá elegirse para proporcionar un mezclado
íntimo sin un riesgo sustancial de degradación como consecuen-
cia de un esfuerzo cortante y un sobrecalentamiento excesivos.
Constituye una ventaja del método de la invención el que las
dispersiones acuosas de PTFE pueden ser mucho más fácilmente
15 dispersadas que las resinas sólidas de PTFE empleadas en la
Patente británica No. 1.360.121, de modo que la elección del
aparato para el mezclado íntimo de los ingredientes resulta
mucho menos crítico.

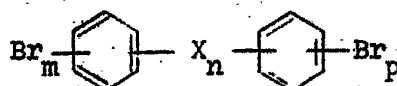
20 La dispersión acuosa de PTFE se puede producir
por los métodos conocidos en la técnica para la polimeriza-
ción de monómero gaseoso de tetrafluoretileno en un medio acuo
so conteniendo catalizadores de radicales libres solubles en
agua y un surfactante para mantener el tetrafluoretileno po-
limerizado como una dispersión coloidal. Métodos para preparar
25 tales dispersiones se describen en las Patentes británicas Nos.
689.400 y 821.353. Las dispersiones polimerizadas pueden con-
tener hasta aproximadamente 40 % en peso de polímero. El sur-
factante usado deberá ser uno que no inhiba o retarde seria-
mente la polimerización y, con preferencia, consiste en un
30 surfactante totalmente fluorado tal como un ácido carboxílico

o sulfónico completamente fluorado conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono aproximadamente. Las dispersiones obtenidas a partir del proceso de polimerización no son muy estables al esfuerzo cortante mecánico en presencia de aire y se pueden estabilizar adicionalmente por adición de más surfactantes. Esta estabilización adicional se puede efectuar empleando los estabilizadores convencionales, particularmente los surfactantes no iónicos basados en condensados de óxido de etileno. Los estabilizadores convencionales son mucho más baratos que los materiales fluorados. Las formas de dispersiones post-estabilizadas se pueden concentrar mediante electrodeposición o evaporación para dar dispersiones que contienen hasta 65 % aproximadamente de polímero. Pueden disponerse en el comercio de dispersiones de ex-autoclave, dispersiones post-estabilizadas y dispersiones concentradas. Por ejemplo, la dispersión concentrada "Fluon" GPI es suministrada por Imperial Chemical Industries Limited. DuPont suministra una variante de ex-autoclave sin estabilizar denominada "Teflon" 42.

Los poliésteres adecuados para utilizarse en la invención son poliésteres termoplásticos lineales derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados o sus derivados, tal como un ácido tereftálico o 1,2-bis(4-carboxifenoxi)etano, y alcoholes dihidricos conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, tal como etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol. Los poliésteres pueden contener más de un ácido dicarboxílico o alcohol dihidrico. Los poliésteres preferidos para aplicaciones de moldeo son aquellos que contienen al menos 80 % en peso de unidades recurrentes elegidas entre etileno, tereftalato de tetrametileno o unidades etileno-1,2-

difenoxietano-4,4'-dicarboxilato. Se pueden utilizar también mezclas de poliésteres.

Los materiales ignífugos adecuados para impartir características de no combustión a las composiciones, pueden elegirse entre una amplia variedad de compuestos que derivan su eficacia de la presencia de una proporción sustancial de elementos tales como halógeno y fósforo en el compuesto. Los compuestos orgánicos halogenados son particularmente eficaces con los poliésteres, en especial aquellos compuestos que contienen proporciones sustanciales de bromo. Los compuestos preferidos son aquellos de fórmula:



en la que X puede ser $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ y $-CH_2-$, n puede ser 0 ó 1 y cada m y p puede ser de 1 a 5.

El aditivo ignífugo será normalmente eficaz a una concentración comprendida entre 3 y 25 % en peso del poliéster, aunque la gama preferida es de 5 a 15 %.

Cuando el ignífugo usado es un material halogenado, su eficacia se puede mejorar por adición de óxidos de metales del Grupo Vb, óxidos de arsénico, antimonio y bismuto, particularmente óxido de antimonio. Estos se incluyen normalmente a concentraciones de 2 a 10 % en peso del poliéster. Es preferible que la relación en peso de halógeno a metal del Grupo Vb sea de 0,5:1 a 4:1.

Algunos sistemas ignífugos pueden tener un efecto degradativo sobre el poliéster de la invención durante la combinación y ulterior procesado y es aconsejable evaluar cada sistema ignífugo elegido en la composición de la inven-

ción, para estar seguro de que el nivel de degradación es aceptable.

Una gama particularmente útil de composiciones puede producirse por la inclusión de una variedad de agentes de refuerzo a concentraciones de 2 a 80 %, preferiblemente 5
5 a 60 % en peso de la composición total.

Por el término "agente de refuerzo" se quiere dar a entender cualquier material que incremente la resistencia a la tracción de artículos formados a partir de las composiciones que contienen dicho agente. La resistencia a la tracción se evalúa convenientemente por el método de ASTM D 638-58T,
10 usando una velocidad de tracción de 25 mm/minuto. Agentes de refuerzo típicos son los materiales fibrosos tales como fibra de vidrio, asbestos, fibra de carbón y fibras textiles.

Entre los anteriores, los más útiles, a causa de su eficacia, bajo precio y baja toxicidad, son las fibras de vidrio. En el comercio puede disponerse de un número elevado de tipos de fibra de vidrio, pero éstas difieren aprecia-
15 blemente en cuanto a su eficacia cuando se utilizan en un termoplástico particular y cuando constituye una necesidad importante el conseguir un elevado nivel de resistencia a la tracción y otras propiedades físicas, deberá elegirse un tipo de vidrio que sea adecuado para utilizarse con el poliéster de la composición. La diferencia en el comportamiento es atribuible normalmente al tamaño utilizado para el tratamiento del
20 vidrio. La adecuabilidad de un tipo particular de vidrio puede determinarse por simple evaluación de piezas de ensayo de la composición o mediante las observaciones del fabricante de la fibra de vidrio.

30 Las fibras de vidrio pueden disponerse en el

comercio en distintas formas incluyendo roving continuo y fibra corta, que tiene normalmente longitudes medias de 3 a 12 mm aproximadamente. La forma más adecuada para utilizarse en la invención consiste en la fibra corta debido a que puede tamborearse fácilmente con los otros ingredientes de la composición, dosificarse por separado a la tolva de alimentación del extruder o alimentarse al poliéster fundido por vía de las tolvas de entrada existentes a lo largo de la longitud del extruder.

Las composiciones de la invención pueden contener otras cargas diferentes, que normalmente no son relacionadas como cargas de refuerzo, al objeto de conferir otras diversas propiedades deseables a la composición. Por ejemplo, se pueden añadir talco, mica y ballotini en concentraciones de aproximadamente 5 a 50 % en peso de las composiciones al objeto de mejorar la estabilidad dimensional de los artículos preparados a partir de la composición, particularmente a temperaturas elevadas. Se puede utilizar una variedad de aditivos para mejorar el comportamiento eléctrico de las composiciones. En particular, se pueden mejorar la resistencia de arco y resistencia a la conducción eléctrica superficial mediante la inclusión de wollastonita, talco, diversas arcillas y óxido de aluminio hidratado. Estos materiales se incluyen normalmente a concentraciones de 5 a 60 % en peso de la composición.

Pueden también incluirse otros materiales auxiliares, tales como estabilizadores térmicos y de ultravioletas, lubricantes para facilitar el procesado, nucleantes y agentes desprendedores del molde.

Las composiciones de la invención son adecuadas

para utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones de ingeniería, particularmente cuando pueden hacerse uso de las propiedades eléctricas de los poliésteres.

5 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

10 Se mezclan lotes de 3 kg de poli(tereftalato de tetrametileno) en trozos pequeños, teniendo una viscosidad intrínseca de 0,95, medida a 25°C en una solución al 1 % en peso de o-clorofenol), con diversas proporciones de una dispersión acuosa de PTFE en las proporciones indicadas en la siguiente tabla, mediante tamboreo de los pequeños trozos con la dispersión en un tamboreador de extremo-sobre-extremo, durante 5 minutos. Se añaden entonces 490 g de óxido de 15 decabromodifenilo y 175 g de óxido de antimonio y se continúa el tamboreo durante 5 minutos más. La dispersión de PTFE contiene 62 % en peso de PTFE con un tamaño medio de partículas en número de aproximadamente 0,2 micras. La dispersión se prepara mediante polimerización en presencia de 0,03 % (basado 20 en la fase acuosa) de la sal amónica de ácido perfluorooctanóico. Después de la polimerización a un contenido en sólidos del 18 %, la dispersión se estabiliza en primer lugar con un etoxilato de un alquilfenol, vendido con el nombre registrado "Triton" X100, y concentrado por electrodecantación a un 25 contenido en sólidos del 65 % aproximadamente. La dispersión final tiene una concentración en "Triton" X100 del 2 % en peso del PTFE en la dispersión.

30 La mezcla combinada por tamboreo se alimenta a un extruder de husillo ventilado de 38,10 mm, que tiene una relación de longitud a diámetro de 28:1 y teniendo el husillo

una relación de compresión de volumen primario de husillo de 3:1. El cilindro del extruder se mantiene a una temperatura de 240°C aproximadamente. La mezcla se extruye como un cordón que no tiene porosidad significativa alguna. El cordón se enfría en agua antes de ser cortado en gránulos. Los gránulos tienen un contenido en humedad de 0,06 %. El comportamiento en la extrusión y el índice de flujo en fundido de cada mezcla, se resume en la siguiente Tabla. Los gránulos se moldean en una máquina de moldeo por inyección Stübbe para formar muestras de ensayo que tienen un espesor de 1,5 mm.

Las muestras se ensayan según el ensayo UL94 y de acuerdo con el ensayo más rígido descrito en la página 23 de la sección L de la publicación 10 (octubre 1972) parte 2 de la International Commission and Rules for the Approval of Electrical Equipment (CEE10). Este ensayo, que normalmente se utiliza para el ensayo de componentes eléctricos, comprende la aplicación de una llama de butano a las muestras de ensayo durante periodos sucesivos de 1 minuto, 1 minuto y 2 minutos. En los resultados indicados a continuación, los periodos de tiempo anotados en CEE 10 son los tiempos acumulativos tomados desde el inicio de la primera ignición.

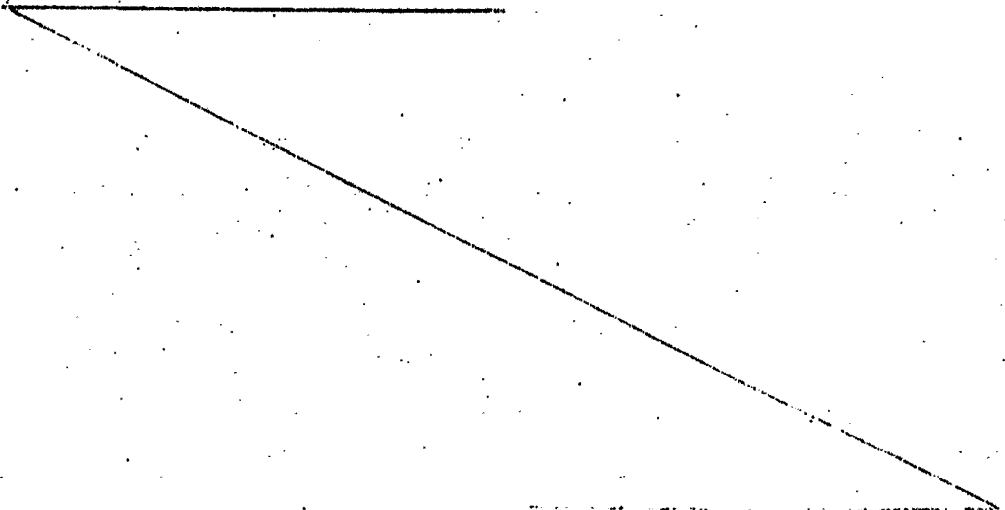


TABLA 1

% PTFE como polímero (en peso de la composición)	Comportamiento en extrusión	Indice de flujo en fundido*	UL94 (1,5 mm)	CEE10 (1,5 mm)
8	Resistencia de la fusión muy alta, sin grupos visibles de PTFE	no medible	no medido	no medido
4		4	V0-no gotea	"
0,8	Sin problemas de extrusión.	15	"	Gotea en la 3ª ignición después de 150 seg.
0,6		20	"	Gotea en la 3ª ignición después de 165 seg.
0,4	El cordón tiene un acabado liso y sedoso	no medido	"	Gotea en la 3ª ignición después de 180 seg.
0,2		22	"	Gotea en la 2ª ignición después de 90 seg.
0,1		25	"	Gotea en la 2ª ignición después de 60 seg.
0		Cordón liso y brillante, sin problemas de extrusión	28	gotea

*Medido según el método ASTM 1238-62T.

Las composiciones proporcionan un comportamiento VO en el ensayo UL94 y no gotean a concentraciones de 0,1 % en peso de PTFE como polímero. El comportamiento en el ensayo CEE10. más severo varía en función de la concentración de PTFE, aunque se presenta goteo a todas las concentraciones hasta 0,8 % de PTFE.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 utilizando 0,8 % en peso de la composición en forma de polvo de PTFE, vendido por Imperial Chemical Industries Limited como 'Fluon' CD1, para sustituir a la dispersión acuosa. Durante la extrusión de la mezcla, el cordón extruido se rompe frecuentemente y se observa en el cordón la presencia de PTFE sin dispersar. El producto extruido se moldea a piezas de ensayo de 1,5 mm de espesor como en el ejemplo 1. En los artículos de moldeo es todavía visible la presencia de 'Fluon' sin dispersar. Se encuentra que la muestra no es goteante y tiene una evaluación VO en el ensayo UL94, pero gotea en la primera ignición del ensayo CEE10.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la composición alimentada al extruder contiene 30 % en peso de fibra de vidrio corta que tiene una longitud media de 6 mm. Los resultados del ensayo de artículos de moldeo preparados como en el ejemplo 1, se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

% PTFE como polímero (en peso de la composición)	Resistencia a la tracción	Resistencia al impacto Charpy (KJ/m ²)		UL94 1,5 mm	CEE10	
		IS 6,35	Sin IS		3,17 mm	1,5 mm
0	131	6,8	39,0	94V-0 gotea	falla en la 1ª ignición	falla en la 1ª ignición
0,1	137	6,9	39,2	94V-0 no gotea	pasa	pasa
0,5	135	5,9	42,1	94V-0 no gotea	pasa	pasa

5 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.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para producir una composición termoplástica de poliéster, caracterizado porque comprende mezclar un poliéster termoplástico normalmente inflamable, una cantidad eficaz de aditivos ignífugos y politetrafluor etileno en forma de una dispersión acuosa coloidal; someter la mezcla a condiciones bajo las cuales el poliéster

15 llega a fundirse, y separar materiales volátiles de la fusión.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión se estabiliza después de la polimerización con un surfactante no iónico.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la concentración de sólidos de poli(tetrafluoretileno) en peso, con respecto a la composición total, es de 0,1 a 8 %.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración de aditivo ignífugo está comprendida entre 3 y 25 % en peso de la composición total.

15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aditivo ignífugo comprende una mezcla de un ignífugo halogenado y un óxido de un metal del Grupo Vb.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla incluye de 2 a 80 % en peso de carga de refuerzo.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la carga de refuerzo es fibra de vidrio, asbestos, fibra de carbón o fibras textiles.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se añade de 5 a 50 % en peso de la composición de una carga elegida entre talco, mica, ballotini, wollastonita, arcillas y óxido de aluminio hidratado.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque la concentración de sólidos de poli(tetrafluoretileno) es de 0,1 a 1 % en peso de la composición.

