



20 JUL. 1978⁽⁹⁾ ES⁽¹¹⁾

NUMERO 466408
FECHA DE PRESENTACION 27 ENE. 1978

⁽¹⁰⁾ A 1

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

⁽³⁰⁾ PRIORIDADES: ⁽³¹⁾ NUMERO			⁽³²⁾ FECHA			⁽³³⁾ PAIS		
P 27 03 419.1			28.1.77			Rep. Federal Alemana		
⁽³⁷⁾ FECHA DE PUBLICIDAD		⁽³¹⁾ CLASIFICACION INTERNACIONAL C08K			⁽³²⁾ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
⁽³⁴⁾ TITULO DE LA INVENCION COMPUESTOS DE MOLDEO PARA POLIAMIDA ININFLAMABLES.								
⁽³¹⁾ SOLICITANTE (S) BASF AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.								
⁽³²⁾ INVENTOR (ES) Dr. RAINER THEYSOHN., Dr. KLAUS PENZIEN., Dr. WOLFGANG SEYDL., Dr. ROLF WURMB., Dr. HORST REIMANN., Dr. CLAUS CORDES., y Dr. HANS-JOSEF STERZEL								
⁽³³⁾ TITULAR (ES)								
⁽³⁴⁾ REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.								

Los termoplásticos a base de poliamidas arden al ponerlos en contacto con una llama abierta, en muchos casos acompañado de fuerte descomposición. Además puede gotear fusión poco viscosa, ardiente del cuerpo de moldeo, lo que resulta en una extensión del incendio.

5 Sin embargo, para un creciente número de fines de aplicación se exige que las poliamidas termoplásticas inhibiesen la extensión de un incendio, y que no continuasen ardiendo cuando se quita la fuente de inflamación sino que se apagasen. De manera que es necesario desarrollar compuestos de moldeo de poliamida autoapagantes

10 y que no gotean al estar expuestos a una llama. Los plásticos reforzados con fibras tienen un comportamiento de combustión algo diferente. Cuando se quita la llama con la que se encendieron siguen quemando, probablemente porque las fibras actúan como mechas. En este caso también es deseable un acabado que los hace ignífugos.

15 Es sabido que plásticos combustibles se pueden acabar en forma resistente a la llama, incorporándoles compuestos halogenados, en caso dado en combinación con determinados compuestos metálicos.

20 Las poliamidas termoplásticas, especialmente aquellas con un elevado punto de fusión, como p. ej. la poliamida 6,6 se elaboran generalmente a temperaturas de hasta unos 300°C. Especialmente las poliamidas con carga precisan temperaturas de elaboración relativamente elevadas. La mayoría de los agentes ignífugos a base de halógeno se descomponen a estas temperaturas, pudiendo formarse
25 gases corrosivos y presentarse descoloraciones en los cuerpos de

moldeo. Otra desventaja reside en que numerosos compuestos halogenados son tóxicos, p. ej. los compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos clorados o bromados de bajo peso molecular. La poca compatibilidad de la mayoría de los compuestos halogenados de bajo peso molecular con las poliamidas y su presión de vapor relativamente elevada, pueden dar lugar a exudaciones del agente ignífugo, lo que resulta en que se forman depósitos. Además, las poliamidas reforzadas con fibras de vidrio que están acabadas con los agentes ignífugos tradicionales tienen una fluidez demasiado reducida para ser elaboradas por extrusión, de manera que las piezas de moldeo de poliamida 6,6 con formas complicadas no se pueden acabar satisfactoriamente en forma ignífuga.

En las publicaciones de solicitud de patente alemana DAS 15 70 395 y DOS 24 59 062 se describe el empleo de poliestirenos bromados en el núcleo de elevado peso molecular, especialmente poliestirenos tribromados, como agentes ignífugos para poliolefinas, resinas epoxídicas, polimerizados de estireno y compuestos de moldeo de poliéster. En la DOS 22 13 801 se describen agentes ignífugos polímeros, halogenados, p.ej. policarbonatos bromados, para poliamidas. Estos agentes ignífugos no poseen la mayoría de los inconvenientes arriba expuestos, pero solamente se pueden preparar según procedimientos complicados y costosos. Además, la elaborabilidad de los compuestos de moldeo está limitada por la poca

compatibilidad de la poliamida con los aditivos de elevado peso molecular.

5 Por lo tanto, la invención tuvo el cometido de desarrollar un agente ignífugo relativamente barato para poliamidas que presentase una baja presión de vapor, fuese muy estable a la temperatura y poco tóxico. Debería ser bien compatible con poliamidas y no debería perjudicar en mayor grado la fluidez y elaborabilidad de los compuestos de moldeo.

10

Se ha encontrado ahora que los estirenos oligómeros bromados presentan estas ventajas.

15

El objeto de la invención consiste, por lo tanto, en compuestos de moldeo de poliamida, termoplásticamente elaborables que contienen un 5 a 30% en peso de estirenos oligómeros bromados y óxido de metal de efecto sinérgico, y en caso dado cargas.

20

Las poliamidas a acabar según la invención son, preferentemente homopoliamidas saturadas lineales, tales como policaprolactama (poliamida-6), amida de ácido polihexametilenadípico (poliamida-6,6), amida de ácido polihexametilensebacínico, polilaurinlactama, poliundecanamida; homo y copoliamidas que se preparan empleando ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebacínico, diácido dodecánico , ácido tereftálico por una parte, y hexametilen-

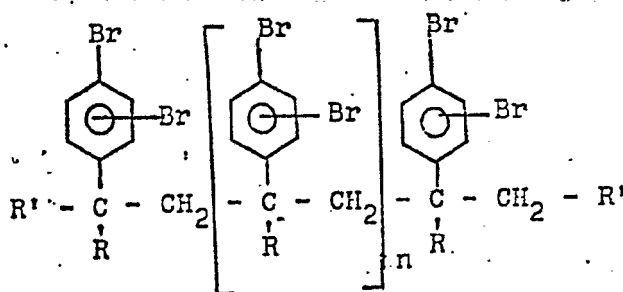
25

diamina, trimetilhexametildiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano por la otra; las copoliamidas que se obtienen policondensando lactamas con los ácidos dicarboxílicos y las diaminas arriba mencionadas.

5

Los oligoestirenos bromados que se usan como agentes ignífugos tienen, preferentemente, un grado de polimerización medio (medio numérico) de entre 3 y 90, preferentemente entre 5 y 60, que se determina midiendo la presión de vapor con osmómetro en tolueno. También son apropiados los oligómeros cíclicos. Según una forma preferida de realizar la invención, los estirenos oligómeros bromados corresponden a la fórmula abajo indicada, en la cual R significa hidrógeno o un radical alifático, especialmente un radical alquilo, como p. ej. CH₃ ó C₂H₅ y n representa el número de componentes de cadena que se repiten. R' puede significar tanto H como bromo, o un fragmento de una sustancia formadora de radicales usual.

20



El valor para n puede ser 1 - 88, preferentemente 3 - 58. Los oligoestirenos bromados contienen en promedio entre 40 y 80% en peso

25

de bromo. Se prefiere un producto que consta esencialmente de poliestireno dibromado. Las sustancias se pueden fundir sin que se descompongan y son solubles p. ej. en tetrahidrofurano. Se pueden preparar bromando oligómeros de estireno - en caso dado alifáticamente hidrogenados - en el núcleo, tal y como se obtienen p.ej. por polimerización térmica de estireno (según DOS 25 37 385),

5 u oligomerizando estirenos bromados apropiados en los radicales. Los agentes ignífugos también se pueden preparar oligomerizando estireno iónicamente y bromarlos a continuación. La cantidad en oligoestireno bromado necesaria para el acabado ignífugo depende del contenido en bromo. El contenido en bromo en los compuestos de moldeo según la invención ascenderá a entre 4 y 20% en peso, 10. preferentemente entre 5 y 12% en peso. Los compuestos de moldeo de poliamida contienen, entonces, 5 a 30 preferentemente 8 a 25 y especialmente 10 a 20% en peso de estirenos oligómeros bromados.

15 Como sustancias sinérgicas para los oligómeros bromados entran en consideración prácticamente todas las conocidas. Se prefiere en especial el trióxido de antimonio o el óxido de cinc; pero también se presta el óxido de plomo y el óxido de hierro, o mezclas de óxidos metálicos. Son especialmente eficientes los 20 óxidos metálicos que se han depositado en un 20 a 80% en peso sobre materiales soporte inorgánicos apropiados, p. ej. caolín finamente particulado, caolín calcinado, talco o tiza. Los compuestos de moldeo contienen entre 2 y 15%, especialmente entre 3 y 10% en peso de óxido metálico.

Los compuestos de moldeo pueden contener cargas inorgánicas reforzadores, preferentemente silicatos y carbonatos. Son particularmente favorables las fibras de vidrio, preferentemente con un diámetro de 6 - 20 μ m, fibras carbónicas, fibras de titanato de potasio, bolas de vidrio, filamentos metálicos, talco, wollastonita, mica, cuarzo, caolín, caolín calcinado y tiza. La cantidad de estos aditivos puede ascender a hasta 60% en peso, referido al compuesto de moldeo; preferentemente estará comprendida entre 10 y 40% en peso. Ventajosamente estarán mezclados con agentes adherentes a base de silano y/o encimases adicionales.

Adicionando agentes de refuerzo fibrosos, especialmente fibras de vidrio, resulta conveniente emplear una carga no fibrosa que forma el tejido, por ejemplo caolín, talco, tiza, cuarzo, mica o bentonita, preferentemente en cantidades de 2 a 20% en peso, referido a los compuestos de moldeo. Estos aditivos mejoran el efecto ignífugo e impiden cualquier goteamiento en caso de incendio. Cuando el óxido metálico de efecto sinérgico se ha depositado sobre un material soporte correspondiente, este material actúa al mismo tiempo como formador de tejido.

A los compuestos de moldeo que no contienen agentes reforzadores es conveniente agregar cargas orgánicas, polímeras, preferentemente en cantidades de 1 a 30% en peso para evitar el goteamiento. Entran en consideración p.ej. politetrahidrofurano, preferentemente

con un tamaño de partícula medio de aprox. 1 a 20 μ m. Este se
empleará convenientemente en cantidades de 2 a 5 % en peso,
referido a los compuestos de moldeo. Se pueden emplear asimismo
copolímeros de injerto de monómeros vinílicos, p. ej. estireno,
5 acrilonitrilo y metilmetacrilato y un polímero elástico, como
p.ej. homo y copolimerizados del butadieno y ésteres acrílicos
que pueden estar modificados con comonómeros de efecto reticulante;
preferentemente se usarán en cantidades de 5 a 20% en peso. Tales
copolímeros de injerto en mezcla con poliamidas están descritas
10 en DOS 24 35 266.

Además de las cargas mencionadas, los compuestos de moldeo de poliamida
pueden contener otros aditivos, tales como estabilizadores contra
daños térmicos, termooxidativos y de radiación ultravioleta, co -
15 lorantes, pigmentos y agentes auxiliares de elaboración, tales
como ceras, agentes deslizantes y de desmoldeo que aseguran un
moldeo por extrusión o inyección sin problemas.

Los compuestos de moldeo se preparan mezclando poliamida granular con
20 los aditivos de la invención, fundiendo la mezcla a continuación,
incorporando las cargas y homogeneizando la mezcla en una extru-
sionadora apropiada, comprimiendo, enfriando, granulando y en
caso dado secando la misma. Los compuestos de moldeo se prestan
en primera línea para la confección de piezas inyectadas, p.ej.
25 para la industria eléctrica.

Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso. El oligoestireno bromado (BOS) empleado tiene un grado de polimerización medio de aprox. 15, un contenido en bromo de 63% y una presión vaporífica a 230°C de 6 Torr.

5

Ejemplo 1

Poliamida-6,6 granular (viscosidad relativa 2,65, medida en solución al 1% en ácido sulfúrico concentrado) se funde a 280°C en una extrusionadora de husillo doble, se mezcla con los aditivos de la invención y se homogeneiza; se comprime a través de una tobera, se separa en forma de macarrón, se enfría y se granula. Del granulado se extruyen en una extrusionadora a temperaturas de 280, 300 y 305°C unos cuerpos de ensayo dimensionados 127 x 12,7 x 1,6 mm y se determina la presión de extrusión respectiva que apenas alcanza para llenar el moldeo suficientemente. El comportamiento de combustión se determina a base de la norma UL 94 de Underwriters Laboratories, el color de los cuerpos de moldeo se evalúa visualmente. Los valores pueden apreciarse en la tabla.

20

25

Tabla 1

Ensayos	composición	temperatura del compuesto durante ex- trusión (°C)	presión mínima de extrusión (bar)	descolo- raciones	comporta- miento de combustión según UL 94
a	13,2 partes BOS 12 p. trióxido de antimonio sobre talco (1:1)	280	420	-	V 0
	25 p. fibras de vidrio	300	230	-	V 0
	49,8 p. poliamida-6,6	305	190	ligero	V 0
b	10 p. decabromodifeniléter (83% Br)	280	530	ligero	V 0
	12 p. trióxido de antimonio sobre talco (1:1)	300	320	marcado	V 0
	25 p. fibras de vidrio	305	290	muy marcado	V 2
	53 p. poliamida-6,6				
c	14,5 p. BOS	280	250	-	V 0
	6 p. trióxido de antimonio	300	190	-	V 0
	30 p. talco	305	175	-	V 0
	49,5 p. poliamida-6,6				

El ensayo b no corresponde a la invención.

Ejemplo 2

Poliamida 6,6 con una viscosidad relativa de 2,65 (medido al 1% en ácido sulfúrico) se mezcla en un mezclador de fluidos con los aditivos indicados en la tabla 2 y se confecciona a 280°C con una extrusionadora de husillo doble. Una vez seco se extruye el producto a temperaturas de hasta 305 dando cuerpos de moldeo dimensionados 127 x 12,7 x 3,1 mm. La inflamabilidad se determina como en el ejemplo 1.

Los cuerpos de ensayo no presentan descoloraciones que indican una descomposición del agente ignífugo.

El caucho de injerto empleado es un copolímero de injerto que se obtiene polimerizando 40 partes de una mezcla de estireno/acrilonitrilo 75:25 en presencia de 60 partes de un prepolímero de 98% de n-butilacrilato y 2% de triciclododecenilacrilato.

Los resultados se aprecian en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo comportamiento de combustión según UL 94

5	a. poliamida 6,6 (PA 66)	V 2 ⁺)
	b. 88% PA 66 12% caucho de acrilato injertado	V -
	c. 75% PA 66 8% BOS 7% Sb ₂ O ₃ 10% caucho de acrilato injertado	V 1
10	d. 82% PA 66 13% BOS 2,5% Sb ₂ O ₃ 2,5% ZnO	V 1
	e. 66% PA 66 14% BOS 8% Sb ₂ O ₃ 12% caucho de acrilato injertado	V 0
15	f. 75% PA 66 14% BOS 8% Sb ₂ O ₃ 3% politetrafluoroetileno	V 1

+) extingue bajo goteamiento de fusión ardiente.

20 Describa 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.

25

Reivindicaciones

1. Compuestos de moldeo de poliamida termoplásticamente elaborables que contienen un agente ignífugo conteniendo halógeno y un óxido metálico de efecto sinérgico, así como en caso dado cargas,
5 caracterizados porque como agente ignífugo contienen un 5 a 30% en peso de estirenos oligómeros bromados.

2. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 1,
10 caracterizados porque los estirenos oligómeros bromados presentan un grado de polimerización medio (medio numérico) de 3 a 90, preferentemente 5 a 60.

3. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 1,
15 caracterizados porque contienen 2 a 15, preferentemente 3 a 10 % en peso de un óxido metálico de efecto sinérgico.

4. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 3,
20 caracterizados porque el óxido metálico es óxido de antimonio, óxido de plomo, óxido de cinc u óxido de hierro que puede hallarse depositado sobre un material soporte inorgánico.

5. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 1,
25 caracterizados porque contienen:
5 a 30 por ciento en peso de estirenos oligómeros bromados,
2 a 15 por ciento en peso de un óxido metálico de efecto sinérgico y

1 a 30 por ciento en peso de una carga polímera, orgánica que impide el goteamiento en caso de incendio.

6. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 5,
5 caracterizados porque la carga orgánica polímera es politetrafluoro-
etileno o un copolimerizado de monómeros vinílicos y un polímero
elástico.
7. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 1,
10 caracterizados porque contienen:
5 a 30 por ciento en peso de estirenos oligómeros bromados,
2 a 15 por ciento en peso de un óxido metálico de efecto
sinérgico y
5 a 60 por ciento en peso de una carga inorgánica.
- 15 8. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 7,
caracterizados porque la carga inorgánica es un silicato o un
carbonato.
- 20 9. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 7,
caracterizados porque como carga inorgánica se emplea fibras de
vidrio.
10. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 7,
25 caracterizados porque contienen:

- 5 a 30 por ciento en peso de estirenos oligómeros bromados,
2 a 15 por ciento en peso de un óxido metálico de efecto
sinérgico,
10 a 40 por ciento en peso de fibras de vidrio y
5 2 a 20 por ciento en peso de una carga inorgánica no fibrosa, forma-
dora de tejido.
11. Compuestos de moldeo de poliamida según la reivindicación 10,
caracterizado porque la carga formadora de tejido es caolín, talco,
10 tiza, cuarzo, mica o bentonita.
12. Compuestos de moldeo de poliamida ininflamables, tal y como queda
sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola
cara.

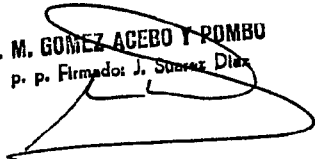
27 ENE. 1978

Madrid,

20

BASF Aktiengesellschaft

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBU
p. p. Firmador: J. Suarez Diaz



25