

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	16 A1
21	476.364	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	27-12-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y con el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
NO REGISTRADA ENTA PRIORIDAD - N. 13-2-1978		
PRIORIDAD - NO REGISTRADA ENTA PRIORIDAD		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E07C 69/82	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLI (TEREFTALATO DE BUTILENO) DE COMBUSTION RETARDADA"		
71 SOLICITANTE (S)		
VELSICOL CHEMICAL CORPORATION		(VCC-1134)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
341 East Ohio Street, Chicago, Illinois 60611, EE.UU.		
72 INVENTOR (ES)		
Richard Charles Nametz y Robert John Nulph		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE EIZABURU MARQUEZ		(P.-70.566)

1 CAMPO DE LA INVENCIÓN

Un procedimiento de preparación de una composición de poli(tereftalato de butileno) con retardante de combustión que comprende poli(tereftalato de butileno) y de
5 alrededor de 5 a alrededor de 35 por ciento (del peso de la composición total) de un producto de condensación derivado de fenol bromado.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10 Los polímeros de poli(tereftalato de butileno) se han conocido por los expertos en la técnica durante muchos años. Se describieron de modo general, por ej. en la Patente de los EE.UU. número 2.465.319; y se han descrito en muchas publicaciones desde entonces.

15 Estas composiciones de poli(tereftalato de butileno) pueden hacerse por métodos muy conocidos en la técnica. Así por ej. pueden producirse a partir del correspondiente ácido bis (hidroxialcohol)tereftálico o un éster de dialcoholo de ácido tereftálico con un glicol que tiene 4
20 átomos de carbono, como por ej. tetrametilen glicol. Se describe un procedimiento para preparar esta composición, por ej. en la patente Británica 1.324.057.

Para muchas aplicaciones, la composición de poli(tereftalato de butileno) tiene que ser de combustión retardada. Sin embargo, el retardante de combustión a emplear
25 tiene que ser compatible con el poli(tereftalato de butileno), es decir no ha de migrar a la superficie del polímero. Tal migración tiene varios efectos perjudiciales: es estéticamente reprobable, causa contaminación de los productos que se ponen en contacto con la superficie del polímero, y disminuye la concentración del retardante de combustión en el
30 polímero.

1 El óxido de decabromodifenilo se usa amplia-
mente para retardar la combustión de composiciones de ter-
moplásticos tales como el poliestireno de alta resistencia
al impacto, poli(tereftalato de butileno), nylon, y simila-
5 res. Sin embargo, es sustancialmente incompatible con el
poli(tereftalato de butileno); después de haberse mezclado
íntimamente con dicho polímero, una cantidad sustancial se
deposita sobre la superficie del polímero durante las con-
diciones normales de uso y a temperaturas elevadas. Por con-
10 siguiente, el poli(tereftalato de butileno) de combustión
retardada con óxido de decabromobifenilo es inadecuado en
muchas aplicaciones. Así, por ejemplo, en general es inad-
cuado para uso en aplicaciones eléctricas y electrónicas,
en las que la migración del retardante de combustión que
15 contiene halógeno puede causar corrosión. Así, por ejemplo,
es de uso desventajoso para piezas de plástico moldeadas
por inyección; porque el óxido de decabromobifenilo, que es
volátil, sale formando depósitos, se deposita sobre el mol-
de, y causa imperfecciones superficiales en las piezas
20 moldeadas acabadas.

Las composiciones de poli(óxido de fenileno)
tienen excelentes propiedades de inflamabilidad. Estos po-
li(óxidos de fenileno) se describen ampliamente en la lite-
ratura. Véase, por ej. el Journal of the American Chemical
25 Society, 1921 (43), pags. 131-159 (reacciones de ciertas
sales de fenol bromado), Nippon Kagaku Kaishi, 1976, (10),
pags. 1608-1614 (polimerización de 2,4,6-tribromofenolato
de sodio), Journal of the American Chemical Society, 1960
(82), págs. 3632-3634 (polimerización de la sal de plata
30 de 2,4,6-tribromofenol por medio de yodo), Bulletin of the

1 Chemical Society of Japan, 1962 (35), pags 1958-1965 (reac-
ción de peróxido de benzoilo con varios fenoles sustitui-
dos), Patente Británica 999.134, expedida el 21 de julio
de 1965 (preparación de varios polímeros de óxido de feni-
5 leno halogenado calentando 4-halogenofenóxido de metal en
un disolvente de cetona), patente de los EE.UU. 3.361.851
(mezcla de una poliolefina y un polióxido de fenileno), pa-
tente de los EE.UU. 3.379.792 (mezcla de poli(óxido de fe-
nileno) y de 0,1 a 25 por ciento de una poliamida), paten-
10 te de los EE.UU. 3.383.435 (mezcla de un poli/éter de feni-
leno/ y una resina de estireno), patente de los EE.UU.
3.639.499 (mezcla de una resina de hidrocarburo de alto pun-
to de fusión y poliéter de fenileno), patente de los EE.UU.
3.639.506 (que describe que "... la mezcla de un poliéter
15 de fenilo con una resina de estireno destruye la retardan-
cia de combustión de los poliéteres de fenileno"), patente
de los EE.UU. 3.660.531 (mezclas de polióxido de fenileno
con homopolímeros y copolímeros de butadieno), etc. Hay
otras muchas referencias de la técnica anterior, tanto del
20 país como extranjeras, que describen composiciones de poli-
óxido de fenileno).

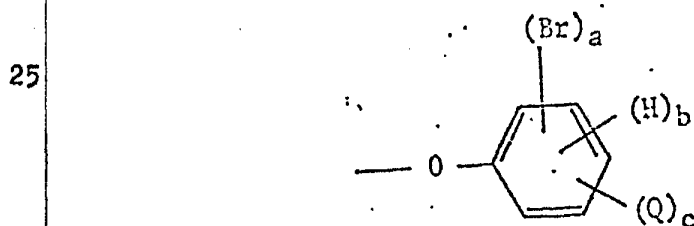
Los polióxidos de fenileno son generalmente
incompatibles con otros polímeros; véase, por ej. las vags
251-314 del "Journal of Macromolecular Science-Reviews of
25 Macromolecular Chemistry", C7(2), 1972, donde S. Krause in-
dica que estas composiciones son incompatibles con homopo-
límeros y copolímeros tales como policarbonatos, polisulfo-
nas, un copolímero de butadieno y acrilonitrilo, un copolí-
mero de epixlorhidrina y óxido de etileno, un copolímero
30 de éter metil vinílico y anhídrido maleico, poliéster-ure-

1 tano, un copolímero de estireno y acrilonitrilo, un copoli-
 mero de estireno y metacrilato de metilo, un copolímero de
 cloruro de vinilo y acetato de vinilo, etc.

5 En la invención se ha descubierto que, a pe-
 sar de las indicaciones de la técnica anterior de que deba
 ser incompatible con polímeros de poli(tereftalato de buti-
 leno), un cierto polímero de poli(óxido de fenileno) broma-
 do permite obtener una composición de poli(tereftalato de
 10 butileno) de combustión retardada que, en todas las condi-
 ciones de uso, muestra sustancialmente menos migración su-
 perficial que un polímero comparable que contiene óxido de
 decabromobifenilo.

RESUMEN DE LA INVENCION

Según esta invención, se proporciona una
 15 composición de poli(tereftalato de butileno) de combustión
 retardada. Esta composición comprende poli(tereftalato de
 butileno) y de 5 a alrededor de 35 por ciento del peso de
 la composición total de un producto de condensación deriva-
 do de fenol bromado por desplazamiento de bromo de dicho
 20 fenol, donde (a) dicho fenol está seleccionado del grupo
 que consta de tribromofenol, tetrabromofenol, pentabromofo-
 nol y sus mezclas; (b) dicho producto de condensación tie-
 ne una unidad estructural que se repite de fórmula

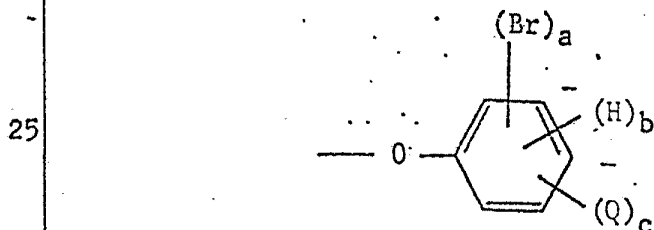


30 donde a es un número entero de alrededor de 0 a alrededor
 de 4, b es un número entero de alrededor de 0 a alrededor

1 de 2, c es un número entero de alrededor de 1 a alrededor
 de 5, a más b más c es igual a 5, Q es un enlace monovalen
 te desde un átomo de carbono en el núcleo aromático de di-
 cha unidad estructural que se repite a un átomo de oxígeno
 5 unido a un núcleo aromático, y las unidades poliméricas
 que contienen dicha unidad estructural que se repite com-
 prenden al menos 80 por ciento en caso de dicho producto;
 (c) dicho producto de condensación contiene de alrededor
 de 17 a alrededor de 31 por ciento en peso de carbono ele-
 10 mental, de alrededor de 0 a alrededor de 1,0 por ciento en
 peso de hidrógeno elemental, de alrededor de 3 a alrededor
 de 8 por ciento en peso de oxígeno elemental, y al menos 60
 por ciento en peso de bromo elemental; y (d) dicho producto
 de condensación tiene un peso molecular de al menos 750, y
 15 una o más unidades poliméricas que contiene al menos cuatro
 núcleos aromáticos por unidad comprenden al menos 80 por
 ciento en peso de dicho producto.

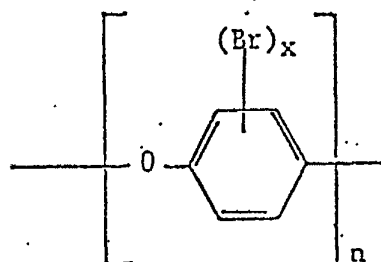
REALIZACIONES PREFERIDAS

El producto de condensación descrito anterior
 20 mente que retarda la combustión de la composición de poli-
 (tereftalato de butileno) de esta invención tiene una uni-
 dad estructural que se repite de fórmula



donde a es un número entero de desde alrededor de 0 a alre
 dedor de 4, b es un número entero de alrededor de 0 a alre
 30 dedor de 2, c es un número entero de alrededor de 1 a alre

1 dedor de 5, a más b más c. es igual a 5, Q es un enlace mo-
 novalente desde un átomo de carbono en el núcleo aromático
 de dicha unidad estructural que se repite a un átomo de
 oxígeno unido a un núcleo aromático. Este enlace monovalen-
 5 te puede existir en cualquier lugar sobre los núcleos aró-
 máticos en la composición en los que había un enlace carbo-
 nobromo; se forma por desplazamiento de bromo. Así, por ejem-
 plo, puede estar en la posición para con relación al enlace
 oxígeno-carbono. Una unidad estructural que se repite que
 10 tiene este enlace en posición para puede representarse por
 la fórmula



donde x es 1, 2, 3 ó 4 (y preferiblemente es 2 ó 3); esta
 unidad que se repite forma cadenas lineales. Así, en otros
 20 casos en que c es 1, el enlace monovalente puede existir
 en la posición orto (denominado en adelante "II"). El enla-
 ce puede existir tanto en ambas posiciones orto y para cuan-
 do c es 2 (denominado en adelante "II"); y puede existir
 en orto, orto y para con relación al enlace carbono-oxíge-
 25 no cuando c es 3 (denominado en adelante "IV"). El produc-
 to de condensación retardante de combustión contiene al me-
 nos una de las unidades estructurales que se repiten deno-
 minadas I, II, III y IV. Al menos el 80 por ciento en peso
 de este producto se compone de cadenas de polímero que con-
 30 tienen una o más de estas unidades.

1 El producto de condensación retardante de combustión se deriva de un fenol bromado seleccionado del grupo que consta de tribromofenol y tetrabromofenol; y lo más preferido es que el fenol bromado sea tribromofenol.

5 Este producto de condensación tiene un peso molecular de al menos 750, y una o más unidades poliméricas que contienen al menos cuatro núcleos aromáticos por unidad comprenden al menos alrededor de 80 por ciento en peso del producto. El peso molecular del producto se determina según el método de osmometría en fase vapor especificado por el ensayo ASTM D2503-67.

15 El producto de condensación retardante de combustión contiene de alrededor de 17 a alrededor de 31 por ciento en peso de carbono, de alrededor de 0 a alrededor de 1,0 por ciento en peso de hidrógeno elemental, de alrededor de 3 a alrededor de 8 por ciento en peso de oxígeno elemental, y al menos alrededor de 60 por ciento en peso de bromo elemental. Se prefiere que dicho producto de condensación contenga de alrededor de 62 a alrededor de 66 por ciento en peso de bromo elemental.

20 Se prefiere que el producto de condensación retardante de combustión usado en la composición de esta invención, cuando se funde para formar muestras de ensayo de un espesor de 0,317 cm, tienen una resistencia al impacto Izod con entalladura de menos de alrededor de 0,027 kilogramos-metros por centímetro (ASTM D256), y un alargamiento de menos de alrededor de 2,0 por ciento, y una resistencia a la tracción de menos de alrededor de 14 kilogramos por centímetro cuadrado (ASTM D638).

30 En una de las realizaciones preferidas, el

1 producto de condensación retardante de combustión contiene
menos de alrededor de 200 núcleos aromáticos y tiene una
viscosidad intrínseca (en tetrahidrofurano a 25 grados cen-
tígrados) de menos de alrededor de 1,8.

5 El producto de condensación retardante de
combustión puede prepararse por cualquiera de varios méto-
dos muy conocidos por los expertos en la técnica. En gene-
ral, el fenol bromado se pone en contacto con una cantidad
eficaz de agente activador y se deja condensar durante un
10 período de hasta alrededor de (1). Los
agentes activadores adecuados incluyen, sin limitación, ca-
lor, luz, peróxidos orgánicos e inorgánicos tales como pe-
róxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, peróxido de di-
metano sulfonilo, peróxido de lauroilo, peróxido de cauri-
15 lilo, peróxido succínico, peróxido de acetilo, peróxido de
paraterc-butil benzoilo, peróxido de carbonato de terc-bu-
tilperoxi isopropilo, peróxido de hidroxihexilo, peróxido
de ciclohexano, peróxido de 2,5dimetilhexan-2,5-di(peroxi-
benzoato), peróxido de peracetato de terc-butilo, peróxido
20 de diperftalato de di-tercbutilo, peróxido de perbenzoato
de terc-butilo, y similares; compuestos azoicos, tales co-
mo azobisisobutironitrilo, por ejemplo; persulfatos, tales
como persulfato de amonio, persulfato de potasio, y persul-
fato de sodio; hipocloritos; ferricianuros; cloruro férri-
25 co; óxidos de metales, tales como óxido de plomo, óxido de
mercurio, óxido de plata, y similares; halógenos, tales co-
mo yodo, bromo y cloro; tetraacetato de plomo; bismutato
de sodio; etc. En general, puede usarse cualquiera de los
activadores conocidos como activadores de la iniciación de
30 cadena por radicales libres.

1 Alternativamente, se puede usar una sal de
metal del fenol bromado con los agentes activadores. Las
sales adecuadas que pueden emplearse incluyen, sin limita-
ción, las sales de litio, sodio, potasio, bario, zinc y es-
5 taño del fenol bromado. Pueden usarse también otros fenola-
tos muy conocidos por los expertos en la técnica.

El fenol bromado (o la sal metálica deriva-
da de él) puede ponerse en contacto con el agente activador
en estado sólido. Alternativamente, se puede efectuar la
10 polimerización del fenol bromado (o su sal) en un disolven-
te inerte adecuado. En general, puede usarse cualquiera de
los disolventes inertes acuosos u orgánicos en los que se
sepa que el fenol o su sal son solubles, para preparar el
producto de condensación retardante de combustión. Los di-
15 solventes adecuados incluyen, sin limitación, el agua, di-
metil sulfóxido, la acetona, el hexano, metanol, etanol,
propanol, butanol, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, etc.
También pueden utilizarse las disoluciones acuosas de sa-
les en las que la sal está seleccionada del grupo que cons-
20 ta de cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de mag-
nesio, cloruro de estroncio, cloruro de potasio, cloruro
de litio, cloruro de sodio, y similares. Pueden emplearse
mezclas de disolventes orgánicos y agua; así, son adecua-
das las disoluciones acuosas de acetona, de benceno y agua,
25 una disolución acuosa alcalina y compuestos orgánicos insol-
ubles en agua (tales como alcohol actílico, tolueno y hep-
tano), tetracloruro de carbono y agua, alcohol amílico y
agua, y similares.

Uno de los muchos métodos que pueden usarse
30 para preparar el producto de condensación comprende disol-

1 ver un hidróxido de metal en agua, y añadir a la disolución
así formada agente activador y el fenol bromado; después,
la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura especi-
ficada.

5 En este método, puede usarse un agente emul-
sionante para poner en suspensión el producto de condensa-
ción en medios acuosos; cuando se usa, ha de haber presente
de alrededor de 0,1 a alrededor de 5,0 por ciento del mis-
mo (con relación al peso de agua en la disolución de hidró-
10 xido) en la mezcla de reacción. El agente emulsionante rue-
de añadirse antes de la adición del fenol bromado a la mez-
cla de reacción, o al mismo tiempo que tal adición.

En este método puede usarse un hidróxido de
metal alcalino o alcalinotérreo. Se prefiere usar un hidró-
15 xido de metal seleccionado del grupo que consta de hidróxi-
do de sodio, hidróxido de potasio, e hidróxido de litio;
el más preferido es el hidróxido de sodio. Se emplea de al-
rededor de 0,5 a alrededor de 5,0 moles del hidróxido por
litro de agua. Se prefiere usar de alrededor de 1 a alrede-
20 dor de 3 moles de hidróxido por litro de agua; lo más pre-
ferido es usar alrededor de 2 moles del hidróxido por li-
tro de agua.

El fenol bromado descrito anteriormente se
añade a la mezcla de reacción a una concentración de desde
25 alrededor de 0,5 a alrededor de 5 moles por litro de agua
para hacer la disolución de hidróxido por este método. Se
prefiere usar de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de
fenol por litro de agua. Lo más preferido es que la concen-
tración sea de alrededor de 2 moles de fenol por litro de
30 agua.

1 . En este método, aunque no es esencial, puede añadirse disolvente orgánico a la mezcla de reacción; puede emplearse cualquiera de los disolventes orgánicos enumerados anteriormente. Cuando se usa disolvente orgánico, se prefiere utilizar de 1 a alrededor de 20 por ciento del mismo (en volumen con respecto al agua usada para hacer la disolución de hidróxido). Es más preferido usar de alrededor de 3 a alrededor de 10 por ciento de disolvente orgánico en este procedimiento; y lo más preferido es usar de alrededor de 4 a alrededor de 8 por ciento de disolvente orgánico. Algunos de los disolventes orgánicos preferidos incluyen el tolueno, benceno, cloroformo, bencenos clorados, y similares.

15 El agente activador se pone en contacto con la mezcla de reacción después de que todos los demás componentes estén presentes en este procedimiento. Cuando el agente activador es sólido, líquido o gaseoso, se usan al menos alrededor de 1×10^{-5} moles del mismo (basado en los litros de agua usados para hacer la disolución de hidróxido); se prefiere usar de alrededor de 0,01 a alrededor de 0,1 moles de estos agentes activadores.

25 Una vez que el agente activador se ha puesto en contacto con la mezcla de reacción, ésta se mantiene a una temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 180 grados centígrados durante de alrededor de 5 a alrededor de 300 minutos en este procedimiento. Se prefiere mantener la mezcla de reacción a una temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 100 grados centígrados durante de alrededor de 15 a alrededor de 120 minutos. Lo más preferido es mantener la mezcla de reacción a una temperatura de desde al-

30

1 rededor de 45 a alrededor de 65 grados centígrados durante
de alrededor de 20 a alrededor de 40 minutos.

En este procedimiento, se prefiere efectuar
la reacción a una presión de desde alrededor de 1,0 a alre
5 dedor de 20 atmósferas. Es más preferido usar una presión
de alrededor de 1,0 atmósfera durante la reacción.

La composición de combustión retardada de
esta invención contiene de alrededor de 5 a alrededor de
35 por ciento en peso (con respecto a la composición total)
10 del producto de condensación retardante de combustión cita-
do anteriormente. Se prefiere que contenga de alrededor de
9 a alrededor de 22 por ciento en peso (con relación a la
composición total) de dicho producto de condensación retar
dante de combustión.

15 El método de la adición del aditivo retardan
te de combustión al poli(tereftalato de butileno) no es cri
tico; puede emplearse cualquier medio conocido por los ex-
pertos en la técnica. De modo similar, pueden incorporarse
otros aditivos en la composición de poli(tereftalato de bu-
20 tileno) de esta invención por medios conocidos por los ex-
pertos en la técnica. Se prefiere añadir cada ingrediente
como parte de una premezcla, y mezclar la premezcla, por
ej. por paso a través de una extrusora o por fusión en un
molino a una temperatura que depende de las necesidades de
25 las composiciones particulares. La composición mezclada
puede enfriarse y cortarse en gránulos para moldeo, y mol-
dearse o extruirse, o transformarse en cualquier forma de-
seada.

La composición de combustión retardada de
30 esta invención puede contener también agentes mejoradores

1 que, cuando se usan con dicho producto de condensación, fa-
vorecen un efecto coactuante entre ellos, y de este modo me-
joran la retardancia de combustión de la composición resul-
tante, en comparación con la retardancia de combustión de
5 composiciones que contienen cualquiera de los componentes
sólo. Los expertos en la técnica están familiarizados con
estos agentes mejoradores.

Algunos de los agentes mejoradores conocidos
por los expertos en la técnica incluyen los óxidos y haloge-
10 nuros de los metales de los grupos IVA y VA de la Tabla Pe-
riódica, tales como los óxidos y halogenuros de antimonio,
bismuto, arsénico, estaño, plomo y germanio; oxiclорuro de
antimonio, cloruro de antimonio, óxido de antimonio, óxido
estánnico, cloruro estannoso, óxido arsenioso, cloruro ar-
15 senioso, y similares, son agentes mejoradores muy conocidos
en la técnica. Otros agentes mejoradores conocidos por los
expertos en la técnica son los compuestos orgánicos e inor-
gánicos de fósforo, nitrógeno, boro y azufre; así, por ej.,
el fosfato de trifenilo, fosfato de amonio, borato de zinc,
20 la tiourea, urea, el sulfuro estánnico, y similares, son
agentes mejoradores adecuados. Los óxidos y halogenuros de
titanio, vanadio, cromo, magnesio se usan también como agen-
tes mejoradores, así como los hidratos de estos compuestos;
así, por ejemplo, pueden usarse el dióxido de titanio, clo-
25 ruro de titanio, pentóxido de vanadio, bromuro crómico, óxi-
do manganoso, trióxido de molibdeno, molibdato de amonio,
hidrato de óxido estannoso, hidrato de plomo, y sus combina-
ciones. Muchos compuestos de antimonio, tanto orgánicos co-
mo inorgánicos, son útiles como agentes mejoradores; el sul-
30 furo de antimonio, antimonio de sodio, antimonito de pota-

1 sio, butirato de antimonio, valerato de antimonio, caproa-
to de antimonio, heptilato de antimonio, caprilato de anti-
monio, pelargonato de antimonio, caprato de antimonio, ci-
namato de antimonio, anisato de antimonio, antimonito de
5 tris(n-octilo), antimonito de tris(2-etilhexilo), antimoni-
to de tribencilo, antimonito de trimetilolpropano, antimo-
nito de pentaeritritol, antimonito de glicerina, y los com-
puestos que por descomposición (por ej. por ignición) pro-
ducen óxido de antimonio, son muy conocidos en la técnica
10 como agentes mejoradores.

Los agentes mejoradores preferidos son los
óxidos de antimonio, arsénico y bismuto. Los agentes mejo-
radores más preferidos son los óxidos de antimonio. El más
preferido de los agentes mejoradores es el trióxido de an-
15 timonio.

Quando se incorpora agente mejorador en la
composición de combustión retardada de esta invención, pue-
de usarse en una proporción de 1 a alrededor de 20 por cien-
to en peso (con relación al peso combinado de politerefta-
20 lato de butileno, retardante de combustión y agente mejora-
dor). Se prefiere emplear de alrededor de 3 a alrededor de
10 por ciento en peso de agente mejorador.

También está comprendido en el objeto de es-
ta invención emplear otros materiales en las composiciones
25 de la invención, si se desea conseguir un resultado final
particular. Tales materiales incluyen, sin limitación, pro-
motores de adhesión; antioxidantes; agentes antiestáticos;
agentes antimicrobianos; colorantes; otros retardantes de
combustión (además del producto de condensación retardante
30 de combustión descrito aquí); estabilizantes térmicos; es-

1 tabilizantes frente a la luz; cargas; agentes reforzantes;
y otros materiales conocidos por los expertos en la técnica
que se han usado, o podían usarse, en composiciones de po-
li(tereftalato de butileno). Estos materiales pueden emplear
5 se en cualquier cantidad que no perjudique sustancialmente
a las propiedades del poli(tereftalato de butileno) de es-
ta invención. Así, la cantidad usada puede ser cero(0) por
ciento, basada en el peso total de la composición, y hasta
el tanto por ciento al que la composición puede clasificar
10 se aún como plástica. En general, tal cantidad será de al-
rededor de 0% a alrededor de 80%.

El poli(tereftalato de butileno) reforzado
con vidrio que comprende de alrededor de 6 a alrededor de
60 por ciento en peso de fibra de vidrio y la composición
15 de poli(tereftalato de butileno) de esta invención está
comprendida en el objeto de esta invención. Las fibras de
vidrio usadas para hacer esta composición pueden tratarse
con agentes de unión muy conocidos por los expertos en la
técnica para que el polímero se una fuertemente a la super
20 ficie del vidrio. Además, o alternativamente, pueden emplear
se otros agentes (como por ej. amianto) en la composición
de esta invención.

El componente de tereftalato de la composi-
ción de esta invención consta de polímero lineal que contie
25 ne al menos alrededor de 85 por ciento en peso de poli(te-
reftalato de butileno). Puede prepararse haciendo reaccio-
nar ácido tereftálico, o su éster de dialcoholo, y polime-
tilenglicol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es de 2 a 8. Al
menos el 85 por ciento de dicho polímero se prepara a par-
30 tir de un glicol en el que n es 4(1,4-butanodiol), y parte

1 o la totalidad del 15 por ciento restante puede prepararse
a partir de etilenglicol, trimetilen glicol, 1,4-butanodiol,
y similares. El polimetilen glicol usado para preparar par
te o la totalidad de dicho 15 por ciento restante puede sus
5 tituirse, enteramente o en parte, por otros glicoles, tales
como 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,4-bis(2-hidroxi-etiloxi)ben
ceno, y similares. Se prefiere que no más de alrededor del
10 por ciento del polímero se prepara a partir del glicol
que no sea un polimetilenglicol.

10 Pueden usarse otros ácidos dicarboxílicos y
sus ésteres para preparar el tereftalato usado en esta in-
vención. Así, por ej. puede usarse de alrededor de 1 a al-
rededor de 10 por ciento en peso (basado en el peso de ácido
tereftálico o su éster de dialcoholo usados para hacer el
15 polímero) de un ácido dicarboxílico seleccionado de 1 gru-
po que consta de ácido ftálico, ácido isoftálico, y HOOC-R-
-COOR (donde R es alcoholeno de desde alrededor de 2 a al-
rededor de 15 átomos de carbono). Cuando se usa dicho áci-
do dicarboxílico en la preparación del tereftalato, se pre
20 fiere usar de alrededor de 3 a alrededor de 8 por ciento
del mismo. Algunos de los ácidos dicarboxílicos que pueden
usarse para preparar el tereftalato de esta invención in-
cluyen, por ej. el ácido succínico, ácido glutárico, ácido
adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico,
25 ácido sebácico y similares.

Teniendo en cuenta la limitación descrita
antes (es decir al menos el 85 por ciento en peso del compo
nente de tereftalato es politereftalato de butileno), la
composición de esta invención puede contener otros materia
30 les distintos a los descritos antes, tales como, por ej.

1 aditivos colorantes, deslustrantes, agentes antiestáticos,
abrillantadores ópticos, agentes de desmoldeo, agentes nu-
cleadores, etc.

5 En todas las condiciones de uso, la composi-
ción de poli(tereftalato de butileno) de esta invención, de
combustión retardada, muestra sustancialmente menos migra-
ción superficial que una composición de poli(tereftalato de
butileno) comparable que contiene óxido de decabromobifeni-
lo.

10 Los ejemplos siguientes se aportan con el
fin de ilustrar sólo, y no se pretende que sean limitacio-
nes de la invención descrita. Si no se especifica otra co-
sa, todas las partes son en peso, todos los pesos son en
gramos, todas las temperaturas son en grados centígrados,
15 y todos los volúmenes son en mililitros.

PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE CONDENSACION RETARDANTES DE
COMBUSTION

EJEMPLO I

20 Doscientos mililitros de cloroformo se in-
trodujeron en un matraz de un litro, de tres bocas y fondo
redondo, provisto de agitación mecánica, embudo de adición,
condensador de reflujo, y barrido de nitrógeno. Se añadie-
ron al cloroformo dieciséis gramos y medio de 2,4,6-tribro-
mofenol. Después, 2,8 gramos de hidróxido de potasio se di-
25 solvieron en 100 mililitros de agua, y esta disolución se
añadió después a la mezcla de reacción. Se preparó una di-
solución acuosa de ferricianuro de potasio; 1,6 gramos de
ferricianuro de potasio se disolvieron en 100 mililitros
de agua. Esta disolución se añadió durante un periodo de
30 una hora a la mezcla de reacción. Después, la mezcla de

1 reacción se mantuvo a temperatura ambiente y se agitó duran
te 4,5 horas. Después, la mezcla de reacción se vertió en
un embudo de separación. La fase inferior de cloroformo se
dejó caer directamente en metanol agitado vigorosamente.
5 El precipitado blanco que se formó se filtró y se secó. Es-
te producto se reblandecía a una temperatura de alrededor
de 220 a alrededor de 240 grados centígrados. Tenía una vis-
cosidad intrínseca (en cloroformo a 25 grados centígrados)
de 0,050 decilitros por gramo.

10

EJEMPLO II

En un matraz de un litro, de tres bocas y
fondo redondo, provisto de agitación mecánica, condensador
de reflujo y barrido con nitrógeno, se introdujeron 100 mi-
lilitros de 1,2,4-triclorobenceno. Después, se añadieron
15 53,7 gramos de pentabromofenol con agitación; y después se
añadieron a la mezcla de reacción 2,9 gramos de peróxido
de benzilo. Se preparó una disolución de hidróxido de po-
tasio (6,8 gramos de KOH en 100 mililitros de agua); y es-
ta disolución se añadió rápidamente a la mezcla de reacción.
20 Después se añadieron a la mezcla de reacción dos mililitros
de dimetil sulfóxido y cuatro mililitros de dimetil forma-
mida, causando un suave desprendimiento de calor. La agita-
ción se continuó a temperatura ambiente durante cinco ho-
ras. La mezcla de reacción se vertió después en un embudo
25 de separación. La capa inferior de 1,2,4-triclorobenceno
se dejó caer directamente en acetona agitada vigorosamente.
El producto precipitado se disolvió en 100 mililitros de
tetrahidrofurano y se volvió a precipitar en 450 mililitros
de acetona. El producto tenía un punto de reblandecimiento
30 de alrededor de 290 grados centígrados.

1

EJEMPLOS III-IV

Estos experimentos se efectuaron siguiendo sustancialmente el procedimiento descrito en el Ejemplo I, pero se usaron diferentes caalizadores y/o diferentes fe-
 5 noles bromados (o mezclas de ellos). Los resultados de estos experimentos se resumen en la Tabla I que sigue. En los Ejemplos III y IV se empleó como reaccionante 2,4,6-tribromofenol. En los Ejemplos V y VI se empleó pentabromofenol.

TABLA I

10	EJEMPLO	CATALIZADOR	RENDIMIENTO	PUNTO DE VISCOSIDAD INTRIN-	
				NUMERO	REBLANDE SECA (25°C, cloro-
	(10 moles %)	DE POLIME-	RO, %	CIMIENTO	formo, decilitros/
				°C	gramo
	III	$K_3Fe(CN)_6$	80	240-260	0,050
15	IV	Peróxido de benzoilo	100	225-250	0,050
	V	$K_3Fe(CN)_6$	10	290	0,0
	VI	Peróxido de benzoilo	86	290	0,0

20

EJEMPLOS VII y VIII

Se siguió sustancialmente el procedimiento descrito en el Ejemplo I, con la excepción de que se emplea-
 ron como reaccionantes cantidades equimolares de 2,4,6-tri-
 bromofenol y pentabromofenol. En el Ejemplo VII se empleó
 25 ferricianuro de potasio como catalizador (10 moles %); se obtuvo un rendimiento de 12 por ciento de un producto con un punto de reblandecimiento de alrededor de 210 a alrededor de 220 grados centígrados. En el Ejemplo VIII se empleó
 peróxido de benzoilo como catalizador (10 moles %); se ob-
 30 tuvo un rendimiento de 98 por ciento de un producto con un

1 punto de reblandecimiento de 250 grados centígrados y una
viscosidad intrínseca (a 25 grados centígrados en clorofo-
mo) de 0,032 decilitros por gramo.

EJEMPLO IX

5 Dos mil mililitros de agua, 164 gramos de
hidróxido de sodio, 10,7 gramos de "Emulsifier 334" (un
emulsionante de aril poliéter vendido por la Milliken Che-
mical Corporación), 0,7 gramos de sulfato de dodecil sodio,
y 1324 gramos de 2,4,6-tribromofenol, se introdujeron en un
10 matraz de cinco litros provisto de agitación mecánica, ter-
mómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se
calentó primero a 100 grados centígrados y se mantuvo en
esa temperatura durante un minuto; después se enfrió a una
temperatura de 33 grados centígrados. A esta mezcla se le
15 añadieron 133 mililitros de tolueno y 20 gramos de peróxido
de benzilo. Tuvo lugar una reacción exotérmica, y la tem-
peratura de reacción se mantuvo después en 55 grados centí-
grados durante 0,5 horas. Después, se añadieron 25 gramos
de hidróxido de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla
20 de reacción se filtró después, la torta del filtro se lavó
con 15 litros de agua, y la torta de filtró se secó, dando
932 gramos de producto.

COMPOSICIONES POLIMERICAS DE COMBUSTION RETARDADA

EJEMPLO X

25 Cuatrocientos veinte gramos de poli(terefta-
lato de butileno) con carga de vidrio, que comprendían un
30 por ciento en peso de fibra de vidrio, 60 gramos del
producto retardante de combustión del Ejemplo IX, y 20 gra-
mos de trióxido de antimonio, se mezclaron en seco y se com-
pusieron añadiendo estos ingredientes a un mezclador Bra-

1 bender ("Prep Center", Modelo R6, C.W. Brabender Instru-
ments Inc., Hackensack, N.J.); el mezclado y la composición
se efectuaron durante alrededor de 2 minutos a una tempera-
tura de 240 grados centígrados. La mezcla se enfrió después,
5 se granuló, y se introdujo en una máquina Newbury de moldeado
por inyección (Modelo HI-3ORS, fabricada por Newbury Ins-
truments Inc, Newbury, Ohio). Se moldearon unas muestras de
ensayo empleando una temperatura de la masa de 243 grados
centígrados, una presión de inyección de 140 kilogramos por
10 centímetro cuadrado, y un tiempo de ciclo de 55 segundos.

Las muestras contenían 12 por ciento en pe-
so del producto del Ejemplo IX y 4 por ciento en peso de
trióxido de antimonio.

Las muestras de ensayo se sometieron a ensa-
15 yo para determinar la inflamabilidad según el ensayo nº 94
del Laboratorio Underwriter (Ensayos U.L. de inflamabilidad
de materiales plásticos, U.L. 94, 1 de febrero de 1974).
En este ensayo, la muestra de ensayo se sujetaba desde el
extremo superior, con su dimensión mayor en vertical, por
20 medio de una mordaza o un estante anular, de modo que el
extremo inferior de la muestra estaba a 0,95 cm por encima
de la parte superior del tubo del quemador. El quemador se
colocó después apartado de la muestra, se encendió, y se
ajustó para que produjera una llama azul de 1,90 cm de al-
25 tura. La llama de ensayo se colocó centralmente debajo del
extremo inferior de la muestra de ensayo y se dejó así du-
rante 10 segundos. Después se retiró la llama de ensayo, y
se anotó la duración de la combustión con llama o incandes-
cente de la muestra. Si la combustión con llama o incandes-
30 cente cesaba en no más de 30 segundos después de retirar la

1 llama de ensayo, se colocaba de nuevo la llama de ensayo
bajo la muestra durante 10 segundos, inmediatamente después
de interrumpirse la combustión con llama o incandescente
de la muestra. La llama de ensayo se retiraba de nuevo, y
5 se anotó la duración de la combustión con llama o incandescente de la muestra. Si la muestra goteaba partículas o gotas llameantes mientras ardía en este ensayo, estas goteaduras se dejaban caer sobre una capa horizontal de fibras de algodón (algodón quirúrgico sin tratar) colocadas a 30
10 cm. por debajo de la muestra de ensayo. Se consideraban partículas inflamadas de modo significativo a las capaces de inflamar las fibras de algodón. La duración de la combustión con llama o incandescente de muestras verticales, tras la aplicación de la llama de ensayo (promedio de 5 muestras
15 con 10 aplicaciones de llama) no ha de exceder de 25 segundos (máximo no más de 30 segundos), y la parte de la muestra situada fuera de la mordaza no ha de quemarse completamente en el ensayo.

Los materiales que satisfacían los requerimientos anteriores y no goteaban ninguna partícula ni gota llameante durante el ensayo de combustión, se clasificaron como "V-1". Los materiales que satisfacían los requerimientos anteriores pero goteaban partículas o gotas inflamadas que ardían brevemente durante el ensayo, se clasificaron
20 como "V-2". Se dió una clasificación de "V-0" a los materiales en los que la duración de la combustión con llama o incandescente era en promedio de menos de 5 segundos en las condiciones especificadas anteriormente.

Las muestras de ensayo se sometieron también
30 a ensayo de migración someténdolas a una temperatura de

1 100 grados centígrados durante 100 horas, y observándolas después visualmente para determinar si había migrado a la superficie algo de retardante de combustión.

5 La composición de poli(tereftalato de butileno) de este Ejemplo tenía una clasificación U.L. 94 con 3,17 mm de V-0, y una clasificación U.L. 94 con 1,59 mm de V-0, y no mostraba exudación del retardante de combustión a la superficie después de haberse sometido a una temperatura de 100 grados centígrados durante 100 horas.

10 Una composición de poli(tereftalato de butileno) comparable que comprendía 12 por ciento en peso de óxido de decabromobifenilo y 4 por ciento en peso de trióxido de antimonio mostró una exudación intensa después de haberse sometido a una temperatura de 100 grados centígrados durante 100 horas.

EJEMPLO XI

Se siguió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo X, salvo en que se empleó un poli(tereftalato de butileno) sin carga y mezclado con 3,3 por ciento del peso total de trióxido de antimonio y 10 por ciento del peso total de, o bien el producto retardante de combustión hecho sustancialmente según el procedimiento del Ejemplo IX, o de óxido de decabromobifenilo. Se prepararon muestras de ensayo según el procedimiento del Ejemplo X y se sometieron a un envejecimiento acelerado a una temperatura de 100 grados centígrados.

Las muestras que contenían óxido de decabromobifenilo mostraron una exudación moderada a la superficie tras 18 horas de exposición a 100 grados centígrados, y una exudación intensa a la superficie tras 100 horas de exposi-

1 ción a 100 centígrados. Las muestras que contenían el re-
tardante de combustión preparado según el procedimiento del
Ejemplo IX no mostraron ninguna exudación superficial des-
pués de haberse expuesto a una temperatura de 100 grados
5 centígrados durante 18 horas ni durante 100 horas.

EJEMPLO XII

Se siguió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo X, salvo en que se empleó poli(tereftalato de butileno) sin carga y mezclado con trióxido de antimonio,
10 y o bien el producto retardante de combustión del Ejemplo IX, u óxido de decabromobifenilo; se prepararon muestras de ensayo que comprendían 12 por ciento en peso de retardante de combustión y 4 por ciento en peso de trióxido de antimonio.

15 Después de haberse sometido a un envejecimiento acelerado durante 100 horas a 100 grados centígrados, se examinaron visualmente unas muestras de ensayo que contenían el retardante de combustión del Ejemplo IX; no mostraban ninguna migración a la superficie del retardante
20 de combustión. Sin embargo, las muestras que contenían óxi-
do de decabromofenilo como retardante de combustión muestra-
ban una intensa migración a la superficie.

Las muestras de ensayo se sometieron también a un envejecimiento acelerado durante 72 horas a 150 grados
25 centígrados. Las muestras de ensayo que contenían el retar-
dante de combustión del Ejemplo IX mostraban una migración superficial muy ligera después de haberse sometido a estas condiciones de envejecimiento acelerado. Las muestras de ensayo que contenían el retardante de combustión de óxido
30 de decabromobifenilo mostraban de nuevo una intensa migra-

1 ción a la superficie en estas condiciones.

5

10

15

20

25

30

1

- REIVINDICACIONES -

5

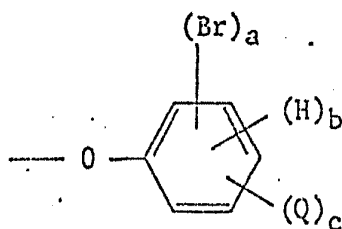
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE Años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento de preparación de una composición de poli(tereftalato de butileno) de combustión retardada, que comprende las operaciones de someter a una reacción de condensación un fenol seleccionado del grupo consistente en tribromofenol, tetrabromofenol, pentabromofenol y mezclas de los mismos, con una cantidad eficaz de un agente activador, a una temperatura de hasta aproximadamente 300°C, con lo que se obtiene un producto de condensación que tiene una unidad estructural que se repite de fórmula

15

20



25

donde a es un número entero de alrededor de 0 a alrededor de 4, b es un número entero de alrededor de 0 a alrededor de 2, c es un número entero de alrededor de 1 a alrededor de 5, a más b más c es igual a 5, Q es un enlace monovalente desde un átomo de carbono del núcleo aromático de dicha

30

1 unidad estructural que se repite a un átomo de oxígeno uni
do a un núcleo aromático, y la(s) unidad(es) polimérica(s)
que contiene(n) dicha unidad estructural que se repite
comprende(n) al menos alrededor de 80 por ciento en peso
5 de dicho producto, dicho producto de condensación contie-
ne de alrededor de 17 a alrededor de 31 por ciento en peso
de carbono elemental, de alrededor de 0 a alrededor de
1,0 por ciento en peso de hidrógeno elemental, de alrede-
dor de 3 a alrededor de 8 por ciento en peso de oxígeno
10 elemental, y al menos 60 por ciento en peso de bromo ele-
mental; y mezclar el producto de condensación del mismo
con poli(tereftalato de butileno) de manera que la compo-
sición contenga de aproximadamente 5 a aproximadamente
35% en peso del producto de condensación.

15 2^a.- Un procedimiento según la reivindicación
1^a, en el que dicho producto de condensación tiene una
resistencia al impacto Izod de menos de alrededor de 0,027
kilogramos-metros por centímetro, un alargamiento de menos
de alrededor de 2,0 por ciento, y una resistencia a la
20 tracción de menos de alrededor de 14 kilogramos por centí-
metro cuadrado.

25 3^a.- Un procedimiento según la reivindicación
2^a, en el que dicho fenol bromado se selecciona del grupo
que consta de tribromofenol, tetrabromofenol y mezclas de
los mismos, a es al menos 1, y c se selecciona del grupo
que consta de 1, 2, 3 y sus mezclas.

30 4^a.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 3^a, en el que dicho fenol bromado es tribromofenol
y dicho producto de condensación contiene de alrededor de
62 a alrededor de 66 por ciento en peso de bromo elemen-

1 tal.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho fenol bromado es 2,4,6-tribromofenol y en el que se utiliza de alrededor de 9 a alrededor de 22 por ciento en peso de dicho producto de condensación.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se utiliza de alrededor de 1 a alrededor de 20 por ciento en peso de agente mejorador.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que se utiliza de alrededor de 3 a alrededor de 10 por ciento en peso de trióxido de antimonio.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende añadir de alrededor de 6 a alrededor de 60 por ciento en peso, con relación a la composición total de fibra de vidrio.

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que: a) dicho fenol bromado se selecciona del grupo que consta de tribromofenol, tetrabromofenol y sus mezclas, b) a es al menos 1, y c) c se selecciona del grupo que consta de 1, 2, 3 y sus mezclas.

25 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho fenol bromado es tribromofenol y dicho producto de condensación contiene de alrededor de 62 a alrededor de 66 por ciento en peso, con respecto al producto de condensación, de bromo elemental.

30 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que dicho fenol bromado es 2,4,6-tribromofenol y dicho poli(tereftalato de butileno) comprende de alrededor de 9 a alrededor de 22 por ciento en peso de

1 agente mejorador.

5 12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que dicho agente mejorador se selecciona del grupo que consta de los óxidos de antimonio, arsénico y bismuto.

10 13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12^a, en el que dicho poli(tereftalato de butileno) comprende desde alrededor de 3 a alrededor de 10 por ciento en peso de trióxido de antimonio.

15 14^a.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO) DE COMBUSTION RETARDADA.

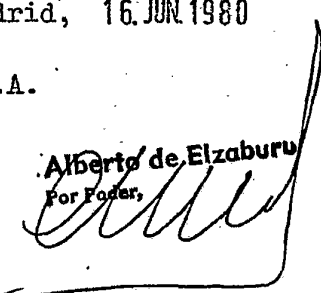
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUN 1980

P.A.

25
Alberto de Elizaburu
Por Foder,



12060

JL/.