

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81036

Patent dodatkowy
do patentu

MKP C08g 39/02

Zgłoszono: 29.08.1970 (P. 142934)

Pierwszeństwo: 16.06.1970 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl² C08L 67/02

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1976

Twórca wynalazku: John Stephen Gall

Uprawniony z patentu: Celanese Corporation, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Mieszanka żywiczna do formowania o obniżonych właściwościach palnych

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka żywiczna do formowania o obniżonych właściwościach palnych.

Stwierdzono, że wzmocnione żywice do formowania typu politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego wykazują niespodziewaną wyższość nad podobną żywicą politereftalanem etylenowym, jeśli chodzi o własności przetwórcze i inne własności funkcyjne. Na przykład politereftalan propylenowy i politereftalan butylenowy można formować lub obrabiać w niższej temperaturze, stosując krótszy czas formowania i nie stosując, jak w przypadku politereftalanu etylenowego środków zarodkujących. Ponadto wzmocnione żywice do formowania typu politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego wykazują wyższą wytrzymałość na rozciąganie, niższą nasiąkliwość wodą i lepsze własności pełzające (zginające) w porównaniu z podobnie wzmocnionym politereftalanem etylenowym. Bezpośrednim efektem wynalazku jest rozwiązanie problemów związanych z przetwórstwem żywic do formowania typu politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego. Żywice te wraz z politereftalanem etylenowym zostały omówione w opisie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.465.319. Zgodnie z tym opisem problemy obróbki politereftalanu propylenowego występują również przy wszystkich innych żywicach politereftalano-alkilenowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że równie ważną cechą tych żywic jest możliwość szerszego zastosowania tych żywic i wypieranie tym samym żywic politereftalanu etylenowego. Tego rodzaju żywice do formowania mają jednakże jedną poważną wadę a mianowicie są palne i mimo obecności w nich środków wzmacniających między innymi takich jak szkło zwiększa się raczej a nie zmniejsza szybkość palenia tych żywic. Ponieważ jednocześnie środki wzmacniające wpływają bezpośrednio na polepszenie własności fizyko-mechanicznych, powoduje to wyeliminowanie tych żywic z wielu możliwych form zastosowania. Wynalazek ma na celu rozwiązanie problemu palności politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego a szczególnie problemu palności jednorodnej mieszanki politereftalanu propylenowego lub politereftalanu butylenowego ze środkami wzmacniającymi. Problem ten pojawił się od momentu kiedy w większości przypadków stwierdzono, że obecność środka wzmacniającego zwiększa szybkość palenia się żywicy.

Stwierdzono, że halogenki aromatyczne stosowane w połączeniu ze związkami zawierającymi metale grupy Vb układu okresowego wyraźnie redukują własności palne wzmocnionego politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego.

Celem wynalazku jest otrzymanie wzmocnionych żywic do formowania typu politereftalanu alkilenowego szczególnie politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego o lepkości wewnętrznej w granicach od około 0,2 do około 1,2 decylitra/gram, posiadających obniżoną palność i/lub własności samogaśnięcia. Nieoczekiwanie stwierdzono, że dodanie do politereftalanu alkilenowego halogenku aromatycznego, związku zawierającego metale grupy Vb takie jak antymon, fosfor, arsen lub bizmut i środka wzmacniającego eliminuje powyższe wady. Halogenki aromatyczne, które można stosować w żywicach według wynalazku muszą odznaczać się trwałością w temperaturze topnienia politereftalanu alkilenowego oraz w połączeniu ze związkiem zawierającym metal grupy Vb ulegać rozkładowi podczas spalania.

Ponadto celem wynalazku jest uzyskanie jednorodnej mieszanki politereftalanu propylenowego lub politereftalanu butylenowego ze środkiem wzmacniającym zawartym w żywicy w ilości od około 2% wagowych do 60% wagowych całej mieszanki, halogenkiem aromatycznym i związkiem zawierającym metal grupy Vb, które to związki powodują obniżenie i/lub uzyskanie własności samogaśnięcia w temperaturze spalania politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego. Halogenek aromatyczny powinien zawierać chlorowec w ilości od około 3,3 do około 16,6% wagowych licząc na wagę żywicy a związek metalu Vb grupy powinien zawierać metal w ilości od około 0,7 do około 10,0% wagowych także licząc na wagę żywicy. Ponadto stosunek wagowy chlorowca w halogenku aromatycznym do metalu grupy Vb w związku zawierającym metal grupy Vb powinien być większy od zera, a mniejszy lub równy 4.

Podstawą żywic do formowania według wynalazku jest polimer politereftalanu alkilenowego taki jak politereftalan propylenowy lub politereftalan butylenowy. Polimery te, ogólnie opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.465.319 można otrzymać w reakcji kwasu dwuzasadowego, takiego jak kwas tereftalowy lub ester dwualkilowy kwasu tereftalowego, szczególnie tereftalan dwumetylu i dioli posiadających 3 i 4 atomy węgla. Odpowiednimi diolami są:

propanodiol-1,3-butanodiol-1,4 butanodiol-1,3 propanodiol-1,2, butanodiol-1,2, butanodiol-2,3 itp.

W produkcji polimerów stosowanych w żywicy według wynalazku to jest politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego jako produkt pośredni powstaje odpowiedni tereftalan dwuhydroksyalkilenowy. Tereftalan dwuhydroksyalkilenowy można otrzymać w reakcji estru dwualkilowego kwasu tereftalowego, w którym rodniki alkilowe zawierają od 1 do 7 atomów węgla, z wyżej opisanymi diolami w stosunku około 2 moli diolu na 1 mol estru. Korzystnie jest stosowanie powyżej 1,5 moli diolu na 1 mol pochodnej tereftalanu, ponieważ stosując takie proporcje, początkowa reakcja transestryfikacji przebiega szybciej i całkowicie.

Reakcję estryfikacji prowadzi się w umiarkowanej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym, niższym od atmosferycznego lub wyższym od atmosferycznego. Normalnie stosuje się temperaturę reakcji pomiędzy temperaturą wrzenia mieszaniny reakcyjnej a 250°C.

Po otrzymaniu polimeru miesza się go dokładnie ze środkiem wzmacniającym albo metodą suchego mieszania albo mieszania ze stapianiem, mieszania w wyciągarkach, ogrzewanymi walcami lub w innych typach mieszalników. Napełniacze wzmacniające można także mieszać z monomerami w samej reakcji polimeryzacji, aż do zakończenia polimeryzacji lub środek wzmacniający dodawać po polimeryzacji a przed wyciąganiem. Jako napełniacze wzmacniające można stosować między innymi włókna szklane (cięte lub ciągłe), włókna azbestowe, włókna celulozowe, tkaninę bawełnianą, papier, włókna syntetyczne, proszki metaliczne itp. Napełniacz wzmacniający powinien zawierać się w granicach od około 2 do około 60% wagowych najlepiej od około 5 do około 40% wagowych licząc na całkowitą masę mieszanki. Żywice do formowania według wynalazku mogą zawierać również inne dodatki polepszające ich wygląd i własności takie jak barwniki plastyfikatory, stabilizatory, utwardzacze itp.

Żywice politereftalanu butylenowego i politereftalanu propylenowego ze wzmacniaczami szklanymi, mają ważne zalety w porównaniu z podobnie wzmocnioną żywicą politereftalanu etylenowego. Porównując z politereftalanem etylenowym, politereftalan propylenowy i politereftalan butylenowy można obrabiać w dużo niższej temperaturze, w znacznie krótszym czasie i przy niższej temperaturze formy. Ponadto mają one znacznie wyższą udarność według Izoda badaną na próbce z karbem oraz odporność na rozciąganie, mniejszą skurczliwość i niższą nasiąkliwość wodą niż politereftalan etylenowy. Wszystkie te ulepszenia w samym procesie przetwórczym jak i lepsze własności fizyczne żywic politereftalanu butylenowego i politereftalanu propylenowego ze wzmacniaczem szklanym są bardzo pożądane i mają bezpośredni wpływ na znaczenie handlowe tych żywic w porównaniu z równomierną żywicą politereftalanu etylenowego ze wzmacniaczem szklanym.

Te nieoczekiwane własności fizyczne i przetwórcze politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego powodują, że politereftalan propylenowy i politereftalan butylenowy stają się nieporównywalne z politereftalanem etylenowym. Wynika to z faktu, że udoskonalenia te spowodowane pozornie małą zmianą w strukturze chemicznej, pociągają ze sobą nieproporcjonalne zmiany we własnościach, w stosunku do tych jakich można byłoby oczekiwać. Te nowe żywice mają jednak jedną wadę, są palne i podczas palenia wydzielają

znaczną ilość palących się cząstek. W niżej opisanym teście palenia stwierdzono, że politereftalan butylenowy wzmocniony szkłem w ilości 30% wagowych pali się z szybkością 5,7 cm/min; politereftalan propylenowy pali się z podobną szybkością. Cecha ta jest przeszkodą, która ogranicza stosowanie tych żywic do wielu celów. Zastosowano następujący test: próbkę o wymiarach 15,2 cm (długość) 1,27 cm (szerokość) 0,16 lub 0,32 cm (wysokość) trzymano za pomocą uchwytu w jednym końcu w taki sposób, aby najdłuższa ścianka była ustawiona pionowo. Pod tak zawieszoną próbką umieszczono zapalony palnik Bunsena (z rurką o średnicy 0,96 cm) palący się niebieskim płomieniem o wysokości 1,8 cm tak, żeby dolna ścianka próbki znajdowała się 0,96 cm powyżej górnego końca rurki palnika. Płomień testowy utrzymuje się przez 10 sekund, po czym odsuwa się palnik i notuje się czas trwania palenia lub żarzenia się spalanej próbki. Jeśli po usunięciu testowego płomienia palenia się lub spalania żarzeniowe próbki ustało w ciągu 30 sekund, to natychmiast znowu podstawiono palnik pod próbkę na okres 10 sekund. Szybkość palenia określa się jako ilość centymetrów próbki spalonej przez płomień palnika Bunsena i samospalanie się w ciągu 1 minuty. Zgodnie z tym uważa się, że wzmocniony politereftalan propylenowy lub politereftalan butylenowy posiada obniżone własności palne, jeśli w powyższych warunkach spalania, szybkość palenia jest mniejsza niż 2,8 cm/min i nie wydzielają się palące cząstki.

Według podanego opisu materiał uważa się za samogasnący, jeśli zgodnie z omówionym wyżej testem nie pali się dłużej niż 30 sekund po usunięciu płomienia palnika. W żywicy według wynalazku stosuje się halogenki aromatyczne takie jak: związek o wzorze 1, w którym 1, w którym R oznacza atom wodoru, chloru i bromu, korzystnie związek ten co najmniej jednym, korzystnie z dwoma atomami chloru lub bromu, na przykład bezwodnik kwasu tetrabromoftalowego i bezwodnik kwasu tetrachloroftalowego itp. związek o wzorze 2 w którym podstawnik R_A oznacza atom tlenu, siarki, grupę SO_2 , CH_2 lub grupę fosfonową R_B oznacza atom wodoru, chloru, bromu przy czym korzystny jest związek który zawsze co najmniej jeden a jeszcze korzystnie dwa atomy chloru lub bromu taki jak na przykład eter 3,5,3',5'-tetrabromodwufenyłowy, siarczek 3,5,3',5'-tetrachlorodwufenyłowy, 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromodwufenylosulfotlenek 2,4-dwuchloro-3',4',5'-trójbromodwufenylometan lub eter dekabromodwufenyłowy itp. lub związek o wzorze 3, w którym R_C oznacza atom wodoru, chloru, bromu przy czym korzystny jest związek który zawiera co najmniej jeden a jeszcze korzystnie dwa atomy chloru lub przynajmniej dwa atomy bromu; na przykład 2,2',4,4',6,6'-heksachlorodwufenył lub 2,2',4,4',6,6'-heksabromodwufenył itp. lub związek o wzorze 4, w którym R_E oznacza atom wodoru, grupę octanową, grupę metylową, a R_F oznacza atom wodoru, chloru, bromu, przy czym korzystny jest związek który zawiera co najmniej jeden a jeszcze korzystnie dwa atomy chloru lub bromu; na przykład 3,5,3',5'-tetrabromo-2,2-bis(4,4'-dihydroksyfenilo)-propan, 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromo-2,2-bis(4,4'-diacetoksyfenilo)-propan lub 3,5,3',5'-tetrachloro-2,2-bis(4,4'-dimetoksyfenilo)-propan itp.

Związkami grupy Vb odpowiednimi do stosowania w żywicy według wynalazku są związki fosforu, arsenu, antymonu lub bizmutu, takie jak tlenki metali grupy Vb, przy czym najkorzystniejszym jest trójtlenek antymonu. Lepkość wewnętrzna politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego powinna zawierać się w granicach od około 0,2 do około 1,2 decylitrów/gram, korzystnie od około 0,5 do 1,0 decylitra/gram. Ilość środków wzmocniających zawiera się w granicach od około 2 do około 60% wagowych licząc na całą ilość mieszanki, korzystnie od około 5 do około 40% wagowych. W żywicy według wynalazku stosuje się takie środki wzmocniające jak włókno azbestowe, włókno celulozowe, tkanina bawełniana, papier, włókno syntetyczne, proszki metaliczne itp. Najkorzystniejszym środkiem wzmocniającym jest jednak włókno szklane (szarpane lub ciągłe). Szarpane włókno szklane powinno zawierać kawałki o długości od 0,16 cm lub krótsze do 0,62 cm lub dłuższe. Halogenki aromatyczne i związki metali grupy Vb dodaje się do żywicy do formowania w znany sposób. Korzystne jest jednak dodawanie ich w trakcie reakcji polimeryzacji, przed dodaniem środka wzmocniającego.

Stwierdzono, że aby otrzymać pożądane wyniki musi istnieć ścisła współzależność pomiędzy odpowiednim chlorowcem w halogenku aromatycznym a metalem grupy Vb w związku metali grupy Vb. Stwierdzono mianowicie, że aby obniżyć własności palne żywicy, stosunek chlorowca do metalu grupy Vb musi być większy niż 0,3 a mniejszy lub równy 4. Korzystnie stosunek ten wynosi od około 0,46 do około 3,8. Stwierdzono ponadto, że jeśli ten stosunek zawiera się w granicach od około 0,46 do mniej lub wielkości równej 2, to żywice do formowania typu politereftalanu butylenowego lub politereftalanu propylenowego z wypełniaczem można zakwalifikować do grupy samogasnących.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek.

Przykład I. 1200 g tereftalanu dwumetylu i 900 g butanodiolu-1,4 miesza się z katalizatorem opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2.465.319 takim jak octan cynku-trójtlenek antymonu lub tlenek ołowiu-tlenek cynku. Gdy usunie się 80% wagowych metanolu, temperatura wzrasta do około 200°C. Następnie podłącza się próżnię, obniża ciśnienie i temperatura wzrasta do 240–250°C. Próżnię odłącza się, gdy lepkość wewnętrzna wynosi 0,65–0,70 decylitrów/g i dodaje w atmosferze azotu 90 g

bezwodnika tetrabromoftalowego oraz 40 g trójtlenku antymonu. Masę miesza się przez 5 do 10 minut, po czym otrzymany polimer wyładowuje i tnie w zwykły sposób.

Przykład II. 6,75 kg politereftalanu butylenowego miesza się z halogenkiem aromatycznym i związkiem metalu grupy Vb (otrzymanym sposobem jak w przykładzie I) o lepkości wewnętrznej 0,82 i dodaje do 3,45 kg włókien szklanych (0,32 cm). Mieszając w bębnie przez 1 minutę politereftalan butylenowy topi się i następnie wytłacza przez 2,54 cm jednośrubową wytłaczarkę z matrycą włókienniczą. Temperatura wytłaczarki i matrycy wynosi od 260 do 265,5°C. Skręcone nitki szlifuje się w mieszarce typu gniotownika (pilśniarki), do momentu aż otrzymane skrętki przechodzą przez sito o oczkach 4 mesh lub mniejszych. Na podstawie danych z przykładu II opracowano tablicę współzależności pomiędzy chlorowcem w halogenku aromatycznym a metalem grupy Vb w związku metalu grupy Vb.

Procent bezwodnika tetrabromoftalowego i trójtlenku antymonu w powyższych próbkach obliczono w stosunku do wagi politereftalanu butylenowego.

Z danych dla próbki 2 wyraźnie widać, że podczas gdy obecność samego bezwodnika tetrabromoftalowego tłumi wydzielanie się palących cząstek, to szybkość spalania politereftalanu butylenowego wzmocnionego włóknem szklanym nieznacznie się polepsza. Również z danych dla próbki 3 widać, że obliczony stosunek 4,1-bromu z bezwodnikiem tetrabromoftalowym do antymonu w trójtlenku antymonu także tłumi wydzielanie się palących cząstek, jednakże szybkość spalania politereftalanu butylenowego wzmocnionego 30%-ami włókna szklanego wzrasta jeszcze bardziej. W ten sposób zupełnie niespodziewanie, ilość halogenku aromatycznego lub związku metalu grupy Vb będzie wpływać na polepszenie własności palnych omówionych w obecnym opisie. Gdy stosunek chlorowca do metalu grupy Vb zawiera się w granicach do około 4, (próbka 4) zanika jednocześnie wydzielanie się palących cząstek i znacznie zmniejsza się szybkość palenia, wykazując wyraźną poprawę w stosunku do politereftalanu butylenowego wzmocnionego włókna szklanym bez dodatków halogenku aromatycznego i związku metalu grupy Vb. Dla stosunku równego 2 i poniżej 2, widoczna jest dalsza poprawa polegająca na tym, że próbka bez płomienia palnika jest niepalna tzn. oprócz braku wydzielania się palących cząstek po usunięciu płomienia palnika zanika spalanie i zużywanie się próbki w ciągu 30 sek. Bardzo podobne własności wykazują wzmocniony politereftalan propylenowy oraz politereftalany alkilenowe przez wprowadzenie do nich (w tych samych proporcjach) innych halogenków aromatycznych, takich jak np. bezwodnik tetrachloroftalowy, eter 3,5,3',5'-tetrabromodwufenyłowy, siarczek 3,5,3',5'-tetrachlorodwufenyłowy, 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromodwufenylosulfotlenek, 2,4-dwuchloro-3',4',5'-trójbromodwufenylometan, 3,5,3',5'-tetrachlorodwufenylo fosfonam (pochodna kwasu $\text{RPO}(\text{OH})_2$), 2,2'-4,4',6',6'-heksabromodwufenylo, 2,2',4,4'-6,6'-heksachlorodwufenylo, 3,5,3',5'-etabromo-2,2 bis (4,4'-dwydroksyfenylo)-propan, 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromo-2,2-bis(4,4'-dwuacetyloksyfenylo)-propan, 3,5,3',5'-tetrachloro-2,2-bis(4,4'-dwumetoksyfenylo)-propan eter dekabromodwufenyłowy itp. oraz związków zawierających metale grupy Vb. takie jak na przykład: tlenek arsenu, lub tlenek bizmutu itp. oprócz zmniejszenia własności palnych, wynalazek prowadzi do niespodziewanego i nieoczekiwanego udoskonalenia możliwości przetwórczych i własności fizycznych w stosunku do podobnie wzmocnionego i przerabianego politereftalanu etylenowego, z którego otrzymano żywice opisane w japońskim opisie patentowym nr 69/15,555.

Te wyraźne różnice pomiędzy wzmocnionym politereftalanem butylenowym obrabianym zgodnie z tym jak podano w cytowanym opisie wzmocnionym politereftalanem butylenowym według wynalazku szczególnie jeśli chodzi o takie własności jak wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie temperatura formowania i temperatura formy, można jedynie wytłumaczyć efektem synergicznym kombinacji halogenku aromatycznego i związku metalu Vb grupy na politereftalan butylenowy i brakiem takiego efektu w odniesieniu do politereftalanu etylenowego.

Poniższa tablica wyraźnie wskazuje różnice pomiędzy wzmocnionym włóknem szklanym (30% wagowych, wymiary włókien 0,32 cm) politereftalanem butylenowym zmieszonym z 6,5% wagowymi bezwodnika tetrabromoftalowego i 3% wagowymi trójtlenku antymonu, a podobnie wzmocnionym i zmieszonym politereftalanem etylenowym.

1) Zawartość procentową bezwodnika tetrabromoftalowego i trójtlenku antymonu podano licząc na wagę odpowiednio politereftalanu butylenowego i politereftalanu, etylenowego.

Na podstawie tablicy widać, że temperatura obróbki żywicy do formowania typu politereftalanu butylenowego jest o 40° niższa dla politereftalanu etylenowego. Tablica wykazuje, że uduchność wg Izoda z karbem dla politereftalanu butylenowego jest dużo wyższa, co odbija się na większej ciągliwości tej żywicy niż dla równoważnie wzmocnionego politereftalanu etylenowego. Również duża jest różnica pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie i wytrzymałością na zginanie żywicy do formowania typu politereftalanu butylenowego w porównaniu z politereftalanem etylenowym a mianowicie są one prawie dwukrotnie większe, a moduły zginające są praktycznie jednakowe.

Te własności fizyczne wpływają na nieoczekiwane zalety politereftalanu butylenowego, czyniąc go produktem bardziej pożądanym, o szerszym zakresie stosowalności niż politereftalan, etylenowy. Bardzo podobne wyniki otrzymuje się gdy politereftalan propylenowy według wynalazku porównać z politereftalanem etylenowym wzmocnionym i obrabianym z takimi samymi lub podobnymi opóźniaczami płomienia zgodnie z poprzednimi uwagami.

Dalej wykazano, że wprowadzenie halogenków aromatycznych i związków zawierających metale grupy Vb do wzmocnionego politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego powoduje, że niektóre własności fizyczne zostają nieoczekiwanie i wyraźnie polepszone, a inne pozostają nie zmienione. W tablicy 3 przedstawiono uzyskane wyniki.

Zawartość %-ową bezwodnika tetrabromoftalowego i trójtlenku antymonu obliczono w stosunku do wagi politereftalanu butylenowego.

Jak wykazano w tablicy 3 podobne wyniki jak dla politereftalanu propylenowego wzmocnionego włóknem szklanym można byłoby również otrzymać dla innych politereftalanów alkilenowych i halogenków aromatycznych zawierających chlor.

Reasumując, można stwierdzić, że żywice według wynalazku otrzymane przez zmieszanie w pewnych określonych proporcjach halogenku aromatycznego i związku zawierającego metal grupy Vb ze wzmocnioną żywicą do formowania typu politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego pozwala obniżyć własności palne tych żywic. Zawężając jeszcze bardziej granice stosunku halogenku aromatycznego do związku metalu grupy Vb, politereftalany alkilenowe mogą okazać się samogasnące. Wzmocnione żywice politereftalanu propylenowego i politereftalanu butylenowego wykazują lepsze własności fizyczne oraz posiadają lepsze parametry przetwórcze niż podobnie wzmocniony politereftalan etylenowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanaka żywiczna do formowania o obniżonych właściwościach palnych oparte na politereftalanie alkilenowym, o lepkości wewnętrznej w granicach od około 0,2 do około 1,2 decylitra/gram, z n a m i e n n a t y m, że zawiera politereftalan propylenowy lub politereftalan butylenowy oraz środek wzmacniający w ilości 2–60% wagowych w przeliczeniu na całą masę mieszanki, halogenek aromatyczny w ilości 3,3–16,6% wagowych w przeliczeniu na całą masę mieszanki + walty w temperaturze topnienia politereftalanu alkilenowego i zdolny do rozkładu w temperaturze spalania politereftalanu alkilenowego oraz związek metalu grupy Vb, takiego jak antymon, fosfor, arsen lub bizmut, w ilości 0,7–10% wagowych w przeliczeniu na całą masę mieszanki przy czym stosunek wagowy chlorowca w halogenku aromatycznym do metalu w związku metalu grupy Vb zawiera się w granicach 0,3–4.

2. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera składniki w których stosunek chlorowca w halogenku aromatycznym do metalu grupy Vb w związku zawierającym metal grupy Vb zawiera się w granicach od około 0,46 do około 3,8.

3. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera składniki w których stosunek chlorowca w halogenku aromatycznym do metalu grupy Vb w związku zawierającym metal grupy Vb zawiera się w granicach od około 0,46 do około 2.

4. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako związek metalu grupy Vb zawiera tlenek antymonu, arsenu lub bizmutu.

5. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako związek posiadający metal grupy Vb zawiera trójtlenek antymonu.

6. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako halogenek aromatyczny zawiera związek o wzorze 1 w którym przynajmniej jeden podstawnik PR oznacza atom chloru lub bromu a pozostałe podstawniki R oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu; związek o wzorze 2, w którym R_A oznacza atom tlenu, siarki, grupę SO₂, CH₂, grupę fosfonową, przy czym przynajmniej jeden z podstawników R_B oznacza atom chloru lub bromu, a pozostałe podstawniki R_B oznaczają atom wodoru, chloru, bromu; związek o wzorze 3, w którym przynajmniej jeden podstawnik R_C oznacza atom chloru lub bromu a pozostałe podstawniki R_C oznaczają atom wodoru, chloru, bromu, lub związek o wzorze 4, w którym R_E oznacza atom wodoru, grupę CH₃COO lub grupę metylową przy czym przynajmniej jeden podstawnik R_F oznacza atom chloru lub bromu, a pozostałe podstawniki R_F oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu.

7. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 6, z n a m i e n n a t y m, że zawiera halogenek aromatyczny posiadający przynajmniej dwa chlorowce w cząsteczce związku.

8. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 7, z n a m i e n n a t y m, że jako halogenek aromatyczny zawiera bezwodnik tetrabromoftalowy, eter dekabromodwufenylowy, bezwodnik tetrachloroftalowy lub eter dekachlorodwufenylowy.

9. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako środek wzmacniający zawiera włókno szklane w ilości od około 5 do około 40% wagowych licząc na całą masę mieszaneki.

10. Mieszanaka żywiczna według zastrz. 5, z n a m i e n n a t y m, że zawiera składniki w których stosunek użytego chlorowca w halogenku aromatycznym do antymonu w trójtlenku antymonu waha się w granicach od około 0,46 do około 2.

Tablica 1

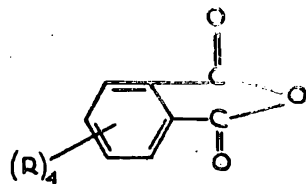
Prób	Mieszanaka	Stosunek Pr/Sb	Szybkość palenia	Wydziela- nie palą- cych się cząstek	Samo- gasną- cy
1.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego	—	5,8 cm/min	tak	nie
2.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego	—	5 cm/min	nie	nie
3.	6,1% bezwodnika tetrabromoftalowego				
3.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 4,71% bezwodnika tetrabromoftalowego	4,1	6,1 cm/min	nie	nie
4.	0,94% trójtlenku antymonu Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 6,02% bezwodnika tetrabromoftalowego 1,39 trójtlenku antymonu	3,6	2,8 cm/min	nie	nie
5.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 6,36% bezwodnika tetrabromoftalowego 2,73% trójtlenku antymonu	1,9	2,8 cm/min	nie	tak
6.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 5,93% bezwodnika tetrabromoftalowego 2,83% trójtlenku antymonu	1,7	2,8 cm/min	nie	tak
7.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 5,90% bezwodnika tetrabromoftalowego 3,18% trójtlenku antymonu	1,5	2,8 cm/min	nie	tak
8.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 5,81% bezwodnika tetrabromoftalowego 4,82% trójtlenku antymonu	1,0	2,8 cm/min	nie	tak
9.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 5,51% bezwodnika tetrabromoftalowego 9,83% trójtlenku antymonu	0,46	2,8 cm/min	nie	tak
10.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 2,69% bezwodnika tetrabromoftalowego 8,03% trójtlenku antymonu	0,27	6,6 cm/min	nie	nie
11.	Politereftalan butylenowy wypełniony 30%-ami włókna szklanego 5,12% trójtlenku antymonu	0	5,6 cm/min	nie	nie

T a b l i c a 2

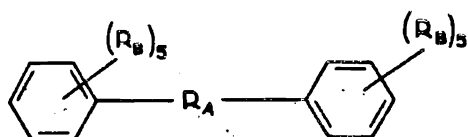
Materiał	Politereftalan butylenowy wzmocniony 30% włókna szklanego zmieszany z 6,5% bezwodnika tetrabromofta- lowego i 3% trójtlenku antymonu	Politereftalan etylenowy wzmocniony 28,5% włókna szklanego zmieszany z 6,5% bezwodnika tetra bromoftalowego i 3% trójtlenku antymonu
Temperatura formowania (°C)	240	280
Czas formowania (sek)	35	35
Temperatura formy (°C)	90	115
Udarność wg izoda z karbem (kgm/cm)	0,11	0,087
Odształcenie cieplne przy obciążeniu 18,6 kg/cm ² /°C)	216	243
Wytrzymałość na rozciąganie (kg/cm ²)	1455,2	745,2
Wytrzymałość na zginanie (kg/cm ²)	2130	1138,9
Moduł ugięcia (kg/cm ²)	0,096 × 10 ⁶	0,105 × 10 ⁶

T a b l i c a 3

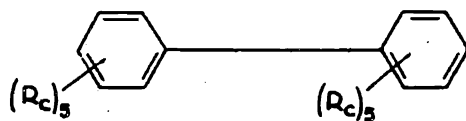
Własność	Politereftalan butylenowy wzmocniony 30% wagowymi włókna szklanego	Politereftalan butylenowy wzmocniony 30% wagowymi włókna szklanego związa- ny z 6,5% wagowymi bezwodnika tetra bromoftalowego + 3,0% wagowymi Sb ₂ O ₃
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozerwaniu 22,8°C kg/cm ²	1413	1455,2
Wydłużenie przy rozerwaniu 22,8°C %	2	2
Wytrzymałość na zginanie, % odkształcenia, 22,8°C kg/cm ²	2038,7	2130,1
Moduł na zginanie 22,8°C kg/cm ²	0,09 × 10 ⁶	0,095 × 10 ⁶
Udarność wg Izoda z karbem kgm/cm karbu	0,109	0,114
Odształcenie cieplne przy obciążeniu 18,6 kg/cm ²	210	216
zapalność	palny, wydziela	samogasnący nie wydziela
lepkość wewnętrzna	palące się cząstki	palących się cząstek
decylitry/g	0,750	0,771



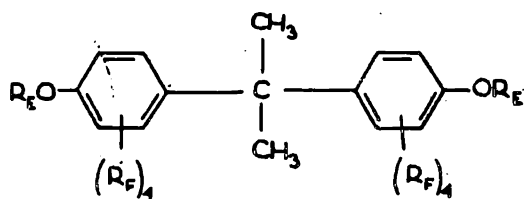
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4