



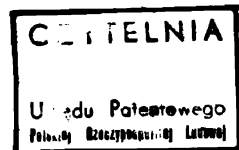
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.08.74 (P. 173 363)

Pierwszeństwo: 10.08.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978



Int. Cl.² C08L 31/08

Twórca wynalazku: _____

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

Mieszanka do formowania oparta na politereftalanie propylenowym lub butylenowym

1

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka do formowania oparta na politereftalanie propylenowym lub butylenowym.

Ostatnie badania nad żywicami do formowania opartymi na politereftalanie propylenowym lub butylenowym wykazały, że posiadają one nadspodziewaną przewagę nad politereftalanem etylenowym, w szczególności jeśli chodzi o właściwości związane z ich przerobem i użytkowaniem. Politereftalan propylenowy i butylenowy można np. formować lub przerabiać w inny sposób w niższych temperaturach przy czym posiadają one krótszy cykl formowania. Szczególne znaczenie ma fakt, że żywice te, w przeciwieństwie do politereftalanu etylenowego, nie wymagają obecności środka zarodkującego, niezbędnego do zapoczątkowania krystalizacji. W rzeczywistości, jeśli do żywicy do formowania na podstawie politereftalanu propylenowego doda się środki zarodkujące i/lub środki zapobiegające przyleganiu do formy, to w wyniku tego obserwuje się znaczny spadek jakości powierzchni.

Połyскиwe powierzchnie na przedmiotach formowanych z takiej mieszanki stają się chropowate, wykazują smugi i są nierówne. Żywice oparte na politereftalanie propylenowym i butylenowym nie zawierające środków zarodkujących i/lub środków zapobiegających przyleganiu do formy, rozwiązują problemy przerobu związane od dawna z politereftalanem etylenowym i ze wszystkimi te-

2

reftalanami alkilenowymi, a także w sposób nieoczekiwany poprawiają bilans właściwości użytkowych.

Spełnienie największych wymagań odnośnie przetwarzania oraz właściwości fizyczne żywic do formowania opartych na politereftalanie propylenowym i butylenowym sprawiły, że stały się one pożądane na rynku handlowym i znalazły szersze zastosowanie niż politereftalan etylenowy.

Radzieckie zgłoszenie patentowe nr 1471 432 dotyczące tereftalanów omawia mieszanki do formowania oparte na politereftalanie butylenowym i propylenowym o pewnej lepkości właściwej, zmieszanym z wypełniaczem wzmacniającym zawartym w ilości 2—80%. Z mieszanki tej można formować użyteczne artykuły poliestrowe.

Tego rodzaju żywice do formowania mają jednak jedną poważną wadę, są łatwopalne. Tak więc duże znaczenie ekonomiczne ma produkcja żywic do formowania opartych na politereftalanie propylenowym i/lub butylenowym, które posiadałyby własności samogasnące.

W wielu wypadkach wymaga się, by przedmioty formowane z politereftalanu alkenowego np. o budowy urządzeń elektrycznych oraz inne części tych urządzeń, które mogą grozić zapaleniem od iskry lub ciepła wydzielanego przez urządzenie lub w nim samym miały własności samogasnące.

W radzieckim zgłoszeniu patentowym nr 1471 433 omówiono niepalne mieszanki żywicowe, w których

skład wchodzi w odpowiednich ilościach żywica oparta na politereftalanie alkenowym, wypełniacz wzmacniający oraz dodatki tłumiące płomień; taka kompozycja do formowania odznacza się własnościami samogasnącymi i jest bardziej odporna na działanie ciepła.

W polskim opisie patentowym nr 88 564 omówiono mieszanki zawierające politereftalan propylenowy lub butylenowy, którym można nadać własności samogasnące i w skład których wchodzi alkenodwuamid kwasu stearynowego, przy czym część alkenowa może być podstawiona lub nie. Celem tego wynalazku było uniknięcie obniżania się jakości oraz pogorszenia własności tych żywic spowodowanego długotrwałym stabilizowaniem w wysokiej temperaturze.

W celu opracowania samogasnących mieszanek żywicznych opartych na politereftalanie propylenowym i/lub politereftalanie butylenowym wypróbowano cały szereg dodatków tłumiących płomień przy czym aby wyeliminować spływanie tłących się cząstek dodaje się często dodatki wzmacniające takie, jak azbest.

Poważną wadą stosowania włókna azbestowego jest jego skłonność do aglomeracji. to jest tworzenia kulek lub bryłek w obecności kompozycji tłumiącej płomień, co powoduje znaczne pogorszenie własności fizycznych oraz niedopuszczalną z punktu widzenia handlowego niejednorodność powierzchni i barwę.

Celem wynalazku jest opracowanie mieszanek do formowania opartych na politereftalanie propylenowym i butylenowym, o lepkości istotnej w granicach 0,75—1,5 decylitrów/gram, które charakteryzują się zdolnością do samogaśnięcia i niespływania dzięki wprowadzeniu do nich włókien azbestowych przy jednoczesnym uniknięciu zbijania się azbestu, przez co polepsza się własności fizyczne, zachowuje estetykę powierzchni i barwy, co jest bardzo ważne z handlowego punktu widzenia. Wyeliminowanie zbijania się azbestu w mieszankach do formowania opartych na politereftalanie alkenowym zawierających dodatki tłumiące płomień osiąga się przez użycie co najmniej 2% wagowych żywicy w przeliczeniu na masę polimeru w kompozycji, która ma być formowana, w postaci proszku o rozdrobnieniu 30 mesh.

Według wynalazku mieszanka do formowania oparta na politereftalanie butylenowym lub propylenowym składająca się z politereftalanu butylenowego, dodatku tłumiącego płomień, azbestu i ewentualnie również wypełniacza wzmacniającego i innych dodatkowych składników, zawiera w stosunku do całości mieszaniny 20—98,8% wagowych politereftalanu butylenowego lub propylenowego o lepkości istotnej 0,75—1,5 decylitra/gram, 1—30% wagowych dodatku tłumiącego płomień, 0,2—50% wagowych azbestu, 0—80% wagowych wypełniacza wzmacniającego, przy czym co najmniej 2% politereftalanu butylenowego lub propylenowego w stosunku do masy żywicy jest w postaci proszku o wielkości ziarna 30 mesh.

Podstawą żywicy według wynalazku jest politereftalan propylenowy lub butylenowy. Polimery takie, opisane ogólnie w amerykańskim opisie pa-

tentowym nr 2 465 319 przez Whinfielda i Dickin-sona, można otrzymać z produktu poreakcyjnego kwasu dwuzasadowego, takiego jak kwas tereftalowy, albo dwualkilowego estru kwasu tereftalowego (w szczególności tereftalanu dwumetylu), z diolami o 3—4 atomach węgla.

Do odpowiednich dioli należy propanodiol-1,3, butanodiol-1,4.

Przy produkcji polimerów stosowanych w mieszance według wynalazku, to jest politereftalanu propylenowego lub butylenowego, jako produkt pośredni wytwarza się odpowiedni tereftalan bis-(hydroksyalkilu). Można go otrzymać przez reakcję dwualkilowego estru kwasu ftalowego, w którym rodnik alkilowy zawiera 1—7 atomów węgla, z około 2 częściami molowymi wymienionych wyżej dioli. Zaleca się użycie większych proporcji diolu, np. w stosunku 1,5 mola diolu na 1 mol pochodnej tereftalanowej. Przy zastosowaniu takich proporcji początkowa transestryfikacja zachodzi szybciej i pełniej.

Reakcję estryfikacji prowadzi się w podwyższonej temperaturze, przy ciśnieniu atmosferycznym, albo wyższym lub niższym od atmosferycznego. Normalnie żądane temperatury reakcji mogą zmieniać się, jeśli trzeba, od temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej do wysokości 250°C.

Po przygotowaniu podstawy polimerowej, w celu poprawienia właściwości i wyglądu, do żywicy do formowania według wynalazku można wprowadzić szereg dodatków, takich jak barwniki, plastyfikatory, stabilizatory, utwardzacze, itp., albo drogą starannego wymieszania składników w stanie suchym lub stopionym, albo przez wymieszanie w wylączarkach, na gorących walcach lub w innych typach mieszarek.

Jak wspomniano wyżej, żywice te wykazują jedną niekorzystną właściwość, tę mianowicie, że są palne, a przy paleniu się spływa znaczna ilość tłących się cząstek. Obecnie istnieją dwie powszechnie uznane metody oznaczania charakterystyki palności polimerów termoplastycznych. Jedną z nich jest metoda L.O.I., to jest the Limiting Oxygen Index (ASTM D-2863-70), a druga jest próba palenia pionowego do klasyfikowania materiałów jako „SE-0”, „SE-I” lub „SE-II”, zaprojektowanych przez Underwrighter's Laboratory (UL 94). Próba UL 94 z paleniem pionowym, opracowana przez Underwrighter's Laboratory w celu określenia, czy dany materiał należy lub nie należy do grupy materiałów SE-0, polega na tym, że próbkę o wymiarach 12,7 cm długości, 3,81 cm szerokości i 0,16 lub 0,32 grubości umocowuje się jednym końcem w zaciskach w ten sposób, że próbka swoim największym wymiarem przejmuje kierunek pionowy.

Dolny koniec próbki spoczywa na wysokości 30,5 cm nad poziomą warstwą bawełny chirurgicznej. Z kolei pod zawieszoną próbką umieszcza się w ten sposób palnik Bunsena o średnicy rurki 0,95 cm, posiadający niebieski płomień o wysokości 19,05 cm, że dolny koniec próbki spoczywa w odległości 0,95 cm nad górnym końcem rurki palnika. Płomień palnika pozostawia się na 10 sekund, po czym usuwa się go i obserwuje czas palenia się

plomieniem lub żarzenia próbki. Jeśli palenie się lub żarzenie próbki zaniknie w przeciągu 30 sekund po odsunięciu płomienia palnika, to płomień ten umieszcza się ponownie pod próbką na 10 sekund natychmiast po zaprzestaniu palenia się lub żarzenia. Jeśli płomień kontrolny utrzymuje się dłużej niż 10 sekund, lecz nie dłużej niż 30 sekund dla materiałów sklasyfikowanych jako SE-0, a nie dłużej niż 60 sekund dla materiałów sklasyfikowanych jako SE-II, to należy poddać dalszej próbie drugi zestaw próbek.

Drugi zestaw poddaje się próbie w taki sposób jak wyżej, z tym jednak, że suchą chłonną bawełnę chirurgiczną należy przykładąć do żaru po 10 sekundach do drugiego odsunięcia płomienia palnika dla materiałów sklasyfikowanych jako SE-0, a po 30 sekundach od drugiego odsunięcia płomienia palnika dla materiałów sklasyfikowanych jako SE-II.

Materiały sklasyfikowane jako SE-0 charakteryzują się tym, że:

A. żadna próbka nie pali się płomieniem przez czas dłuższy niż 10 sekund po każdorazowym przyłożeniu płomienia palnika.

B. całkowity czas palenia się płomieniem nie przekracza 50 sekund po 10-krotnych przyłożeniach płomienia palnika do każdego zestawu 5 próbek.

C. żadna próbka nie spala się płomieniem lub przez żarzenie aż do utrzymujących ją zacisków.

D. żadna próbka nie wykazuje spływających palących się cząstek, które zapaliłyby suchą chłonną bawełnę chirurgiczną umieszczoną 30,48 cm poniżej próbki.

E. żadna próbka nie żarzy się dłużej niż 30 sekund po drugim odsunięciu płomienia palnika.

F. żadna próbka, która żarzy się dłużej niż 10 sekund po drugim odsunięciu palnika, nie zapali suchej chłonnej bawełny chirurgicznej.

Ogólną zdolność tłumienia płomienia przez związki typu politereftalanu alkilenowego osiąga się przez wprowadzenie uprzednio dobrze już znanych dodatków, takich jak opisane są np. w amerykańskich zgłoszeniach patentowych Nr 347514 z 1973 r. oraz Nr 46823 z 1970 r. oraz w amerykańskim opisie patentowym Nr 3624024.

Jeśli kompozycja nie zawiera wypełniaczy, to dodatek tłumiący płomień powinien być korzystnie związkiem aromatycznym zawierającym brom, trwałym w temperaturze koniecznej do przetwarzania politereftalanu alkilenowego w stanie stopionym a rozkładającym się w temperaturze palenia się politereftalanu alkilenowego, oraz związkiem zawierającym metal, taki jak arsen, antymon lub bizmut, przy czym stosunek molowy metalu w związku zawierającym metal do bromu zawiera się w granicach od 1:2 do około 1:4, a procent wagowy związku zawierającego metal i aromatycznego związku zawierającego brom, tłumiącego płomień w stosunku do całkowitego ciężaru kompozycji, waha się w granicach około 0,5—17,5%.

Jeśli kompozycja zawiera wypełniacz wzmacniający, to dodatek tłumiący płomień powinien być zwłaszcza halogenkiem aromatycznym, trwałym w temperaturze koniecznej do przerobu tereftalanu polialkilenowego w stanie stopionym i rozkłada-

jącym się w temperaturze palenia się politereftalanu alkilenowego, oraz związkiem zawierającym metal, taki jak arsen, antymon, bizmut i fosfor, przy czym stosunek wagowy chlorowca w halogenku aromatycznym do metalu w związku zawierającym metal waha się w granicach 0,3—4.

Dodatki tłumiące płomień powinny zawierać się w ilości około 1—30% w stosunku do całkowitego ciężaru kompozycji.

Do szczególnie zalecanych związków tłumiących płomień należy pięciobromotoluen, bezwodnik czterobromoftalowy, eter 3,5,3',5'-czterobromodwufenyłowy, siarczek 3,5,3',5'-czterochlorodwufenyłowy, sulfotlenek 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromodwufenyłowy, 2,4-chloro-3',4',5'-trójbromodwufenylometan, eter dziesięciobromodwufenyłowy, 2,2',4,4',6,6'-sześcioclorodwufenyl, 2,2',4,4',6,6'-sześciobromodwufenyl, 3,5,3',3'-czterobromo-2,2'-czterobromo-2,2'-bis(4,4'-dwuhydroksyfenilo)propan, 3,5-dwuchloro-3',5'-dwubromo-2,2'-bis(4,4'-dwumetoksyfenilo)propan i tym podobne. Jeśli związki te zmieszane są ze związkami zawierającymi fosfor, arsen, antymon lub bizmut, to obserwuje się efekt synergiczny, tj. zwiększenie efektu tłumienia płomienia, przy czym zaleca się tlenki wymienionej grupy metali, a zwłaszcza trójtlenek antymonu.

Jak już wspomniano, jeśli to pożądane przed procesem polimeryzacji z polimerem lub monomerem można zmieszać środki wzmacniające.

Do wypełniaczy tego typu należą między innymi włókna szklane (ciącie lub w postaci przędzy), talk, igielkowy krzemian wapniowy, włókna celulozowe, papier z tkanin bawełnianych, włókna sztuczne, proszki metali, itp., albo ich mieszaniny. Ilość wypełniacza wzmacniającego może zmienić się w granicach 2—80%, a zwłaszcza około 5—60% wagowych w odniesieniu do całkowitego ciężaru kompozycji do formowania.

Lepkość istotna żywic do formowania opartych na politereftalanie propylenowym i butylenowym powinna zawierać się w granicach około 0,75—1,5 decylitrów na gram, a zwłaszcza zaleca się lepkości około 0,85—1,4 decylitrów na gram przy pomiarze 8% roztworu o-chlorofenolu, w odniesieniu do ciężaru polimeru, w temperaturze 25°C. W celu poprawienia długotrwałości do żywicy można dodać stabilizatory. W takim przypadku żywicę miesza się z podstawionym lub niepodstawionym amidem kwasu alkenokarboksylowego lub kwasu tłuszczowego w ilości około 0,01—1,0% wagowego, a zwłaszcza 0,05—0,3% wagowego w odniesieniu do całkowitego ciężaru kompozycji. Ugrupowanie alkilenowe może zawierać 2—12, a zwłaszcza 2—6 atomów węgla, natomiast ugrupowanie alilowe może zawierać 2—30, a zwłaszcza 12—18 atomów węgla. Do jednych z najbardziej zalecanych podstawionych ugrupowań w kwasie tłuszczowym do celów przeciwoksydacyjnych należy fenol zawierający przeszkody przestrzenne. Szczególnie zalecanymi związkami do stosowania w mieszkankach według wynalazku są amidy kwasów należących do grupy kwasów od kwasu akrylowego do stearynowego oraz od kwasu heksenokarboksylowego do laurynowego jak również bis-3-(3,5-dwu-IIIrzed-butyl-4-hydroksyfenilo)-propiona-

mid. Te i dodatkowe inne układy stabilizatorów opisane są w amerykańskim zgłoszeniu patentowym Nr 350249.

W celu skutecznego wyeliminowania spływania, a tym samym zabezpieczenia produkt klasy SE-0, do kompozycji tłumiącej płomień dodaje się azbest w ilości około 0,2—50, a zwłaszcza około 0,5—30% wagowych w odniesieniu do całkowitego ciężaru mieszanki.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek.

Przykład I. 1200 g tereftalanu dwumetylu- i 900 g butanodiolu-1,4 miesza się razem z odpowiednim katalizatorem, jako opisane przez Whinfielda i Dickinsona w amerykańskim opisie patentowym Nr 2465319, takim jak octan cynku-trójtlenek antymonu lub tlenek ołowiu-tlenek cynku. Temperaturę podnosi się do około 200°C, przez co usuwa się około 80% metanolu. Z kolei po podłączeniu do próżni temperaturę podnosi do 240—250°C. Gdy mieszanka żywiczna osiągnie już żadaną lepkość własną, próżnię odłącza się.

W tym czasie, jeśli mają być dodane środki tłumiące płomień, to dodaje się je pod azotem. Następnie masę miesza się zwykle przez 5—10 minut, po czym otrzymany polimer wyładowuje się i chłodzi w zwykły sposób. Jeśli do polimeru ma być

różni się tylko dodatkiem włókna szklanego, wskazuje także na poważne zbijanie się spowodowane dodatkiem środka tłumiącego płomień.

Przykład VI i VII przedstawiają mieszanki według wynalazku, w których część politereftalanu butylenowego dodano w postaci proszku, skutecznie eliminującego zbijanie się i zabezpieczającego kompozycję żywiczną o nadzwyczaj wysokiej jednorodności.

Dalej, mieszanki podobne do mieszanek z przykładu VI, tj. ze sproszkowaną żywicą dodaną nawet bez włókna szklanego i zawierające zaledwie azbest i dodatek tłumiący płomień także nie wykazują skłonności do jakiegokolwiek zbijania się.

Jeśli w powyższej kompozycji z przykładu IV i V, obok eteru dziesięciobromodwufenyłowego, zastosuje się inne związki tłumiące płomień, takie jak pięciobromotoluen, bezwodnik czterobromoftalowy i inne, to obserwuje się znaczne zbijanie się, które można skutecznie wyeliminować przez dodanie około 4,5% PBT w postaci proszku, a nie w postaci wiórków.

W podobny sposób i z podobnymi wynikami politereftalan butylenowy można zastąpić politereftalanem propylenowym.

Przykłady II—VI

	Wiórki PBT* kg	Włókno szklane 0,32 cm kg	Eter dziesięciobromodwufenyłowy, gramy	Trójtlenek antymonu, gramy	Azbest gramy	Sproszkowany PBT** kg	Zbijanie
II	12,02			1080	630	0	nie
III	12,02	6,8		1080	630	0	nie
IV	12,02		1080	1080	630	0	tak
V	12,02	6,8	1080	1080	630	0	tak
VI	9,75	6,8	1080	1080	630	2,27	nie
VII	13,83	6,8	1080	1080	630	0,22	nie

* Lepkość istotna PBT 0,85 decylitra/g

** 100% przechodzi przez sito o gęstości 30 mesh. PBT = politereftalan butylenowy.

dodane włókno szklane, to dodaje się je, miesza przez 1 minutę topiąc politereftalan butylenowy, a następnie przerabia dalej przetłaczając przez 2,54 cm pojedynczą przetłaczarkę ślimakową wyposażoną w dyszę przędzalniczą. Temperatury przetłaczarki i dyszy wahają się w granicach 260—265,6°C. Uzyskane pasma miele się w młynku do takiego rozdrobnienia, aby produkt mógł przejść przez grube sito (4 mesh lub drobniejsze).

Zestawy ze wszystkich podanych przykładów bębnowano przez 61 minut. Z przykładu II widać, że kompozycja zawierająca tylko wiórki PBT, tlenek antymonu i azbest nie wykazuje w ogóle skłonności do zbijania się, podobnie jak i kompozycja z przykładu III, gdzie nawet dodanie włókna szklanego do kompozycji żywicznej w dalszym ciągu nie powoduje zbijania się. W kompozycji żywicznej z przykładu IV dodanie już samego eteru dziesięciobromodwufenyłowego, powoduje poważne zbijanie się. Przykład V, który od przykładu IV

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanka do formowania oparta na politereftalanie butylenowym lub propylenowym składająca się z politereftalanu butylenowego, dodatku tłumiącego płomień, azbestu i ewentualnie wypełniacza wzmacniającego i innych dodatkowych składników, **znamienna tym**, że zawiera w stosunku do całej mieszaniny 20—98,8% wagowych politereftalanu butylenowego lub propylenowego o lepkości istotnej 0,75—1,5 decylitra/gram, 1—30% wagowych dodatku tłumiącego płomień, 0,2—50% wagowych azbestu, 0—80% wagowych wypełniacza wzmacniającego, przy czym co najmniej 2% politereftalanu butylenowego lub propylenowego w stosunku do masy żywicy jest w postaci proszku o wielkości ziarna 30 mesh.

2. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako dodatek tłumiący płomień zawiera aromatyczny związek zawierający brom, trwały w temperaturze niezbędnej do stopienia politereftalanu al-

kenowego i zdolny do rozkładu w temperaturze palenia się politereftalanu alkenowego, oraz związek zawierający metal, taki jak arsen, antymon lub bizmut, przy czym stosunek molowy metalu w związku zawierającym metal do bromu zawiera się w granicach 1:2—1:4, a zawartość dodatku tłumiącego płomień, składającego się ze związku zawierającego metal i aromatycznego związku zawierającego brom, wynosi około 0,5—17,5% w stosunku do całkowitego ciężaru mieszanki.

3. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako dodatek tłumiący płomień zawiera chlorowcowany węglowodór aromatyczny, trwały w temperaturze niezbędnej do stopienia politereftalanu alkenowego i zdolny do rozkładu w temperaturze palenia się politereftalanu alkenowego, oraz związek zawierający metal, taki jak arsen, antymon, bizmut i fosfor, przy czym stosunek wagowy chlorowca w chlorowcozwiązku aromatycznym do metalu w związku zawierającym metal wynosi od 0,3—4.

4. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że dodatkowo zawiera alkenodwuamid kwasu tłuszczowego,

czowego, w którym część alkenowa jest ewentualnie podstawiona.

5. Mieszanka według zastrz. 4, **znamienna tym**, że zawiera alkenodwuamid, w którym grupa kwasu tłuszczowego zawiera 2—12 atomów węgla, a łańcuch kwasu tłuszczowego zawiera 2—30 atomów węgla, przy czym amid kwasu tłuszczowego zawiera się w granicach 0,01—1,0% wagowych.

6. Mieszanka według zastrz. 5, **znamienna tym**, że jako alkenodwuamid kwasu tłuszczowego, w którym część alkenowa jest ewentualnie podstawiona, zawiera etylenodwustearamid lub heksenodwuamid kwasu laurynowego.

7. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako wypełniacz wzmacniający zawiera włókno szklane.

8. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako wypełniacz wzmacniający zawiera igielkowy metakrzemian wapniowy.

9. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako wypełniacz wzmacniający zawiera mieszaninę włókna szklanego i igielkowego metakrzemianu wapniowego.