



PATENTE DE INVENCION

Le A 11.293-Sp.

364842

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. G.	
Clase	C 07
Subclase	C

Procedimiento para la preparaci3n de masas moldeables autoextinguibles.

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La invenci3n se refiere a composiciones moldeables de poliamida autoextinguibles, que contienen melamina y derivados de la misma como aditivos inhibidores de las llamas. Entre los materiales sint3ticos termopl3sticos se consideran las poliamidas como

5.



- de difícil inflamabilidad. Si se ponen en contacto con una llama arden con una llama azulada de poca luminosidad. Si se retira la llama de inflamación entonces depende de las condiciones, en cada caso, si las poliamidas se extinguen espontáneamente o no. Bajo la definición de "autoextinguibles" dado en ASTM-D 635-63 están clasificadas algunas poliamidas como autoextinguibles si bien no satisfacen las exigencias más severas del ensayo especificado en el UL Subject 94, grupo II.

- Las poliamidas reforzadas con fibras, especialmente las reforzadas con fibras de vidrio, son combustibles. Un cuerpo de ensayo de tales masas moldeables, una vez inflamado, ya no se extingue por sí solo. Esto vale para cualquier método de comprobación.

- Ya se conoce el reducir la combustibilidad de los materiales sintéticos mediante la adición de sustancias inhibidoras de las llamas. La utilidad de estas sustancias inhibidoras de las llamas no es sin embargo igual para todos los tipos de materiales sintéticos; más bien se ha de encontrar sistemas propios para cada uno de los tipos de material sintético. La mayor parte de las sustancias inhibidoras de las llamas a agregar propuestas son compuestos de oxígeno o de azufre del arsénico, antimonio ó bismuto y compuestos de fósforo.

- También la resistencia a las llamas de las poliamidas se puede mejorar, por ejemplo, mediante la adición de Sb_2O_3 ó Sb_2O_5 , en caso dado mezclado con compuestos de cloro. Para lograr sin embargo con

21 JUN. 1969

éstas sustancias un efecto suficiente son necesarias cantidades de aditivo tan elevadas, que se reducen las resistencias mecánicas a tal extremo que su empleo queda prácticamente excluido. Mucho más difícil es mejorar la resistencia a las llamas de las poliamidas reforzadas con fibras de cristal. Con los aditivos conocidos, tales como los compuestos de antimonio, de cloro y de fósforo no se presenta, aparte de un fuerte perjuicio de las propiedades mecánicas, un aumento esencial de la resistencia a la inflamación.

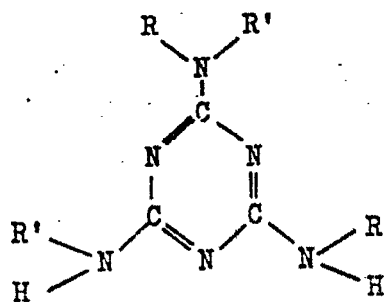
Hasta ahora no se conoce ningún aditivo que produzca tanto en todas las poliamidas, especialmente sin embargo también en las reforzadas con fibras y aquí a su vez especialmente en las poliamidas reforzadas con fibras de vidrio, un grado de autoextinción suficiente, tal y como se exige, por ejemplo, en las prescripciones ASTM-D 635-63 y mucho más aún en UL Subject 94, grupo II y con el cual no se perjudiquen, ó solo en forma muy reducida, las propiedades mecánicas del producto de partida.

Se han encontrado ahora masas moldeables de poliamida autoextinguibles que contienen como aditivo inhibidor de las llamas 0,5 a 25 % en peso, referido al compuesto de masa moldeable, de melamina, derivados de melamina ó su producto de condensación Melam. Como masas moldeables de poliamida autoextinguibles se deberán entender, en el sentido de la invención, aquellas que se consideran como autoextinguibles tanto según ASTM-D 635-63 como también según UL Subject 94 grupo II.

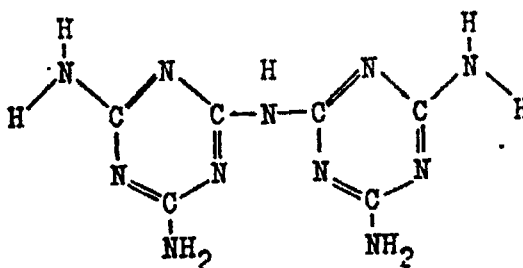


Bajo derivados de la melamina se deberán entender los derivados de fórmula general I donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, metilo, etilo, etileno, fenilo, toluilo ó halogenofenilo, por ejemplo, N,N',N"-trifenilmelamina ó N-etilenmelamina. De los productos de condensación de la melamina sea especialmente mencionada la melam (II).

(I)



(II)



La cantidad de aditivo inhibidor de la inflamación, que según la presente invención contienen
30. los cuerpos moldeables de poliamida autoextinguibles,

21 JUN 1969



- asciende de 0,5 a 25 % en peso referido a los cuerpos moldeables, conteniendo los cuerpos moldeables de poliamida, no reforzados con fibras, preferentemente 1,5 a 7,0 %, los cuerpos moldeables de poliamida, reforzados con fibras, preferentemente de 5,0 a 12,5 % de las sustancias mencionadas. De esta manera se logra una inhibición a las llamas ó bien una tendencia a la autoextinción que corresponde a las prescripciones de ensayo ASTM-D 635-63 y UL Subject 94 grupo II. Los cuerpos moldeados obtenidos se consideran por lo tanto como autoextinguibles según ASTM-D 635-63 y como autoextinguibles según UL Subject 94, grupo II.

- Las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados en parte no son influenciados por éstos aditivos, y en parte solamente en forma muy reducida. Así, por ejemplo, se mantiene la resistencia al choque en pieza entallada que, por lo general, es la más perjudicada por los aditivos similares a los pigmentos, independientemente de la cantidad del aditivo. El valor determinado en la poliamida antes de la adición del agente inhibidor se mantiene.

- Por masas moldeables de poliamida se han de entender aquí las masas moldeables en forma arbitraria, por ejemplo, los granulados cilíndricos, finamente partidos, en forma de perlas o los grumos irregulares que se forman durante la molturación. Ventajosamente tienen las partículas diámetros de 0,5 a 5 mm y longitudes de 1 a 10 mm. Además del aditivo empleado de acuerdo con la presente invención pueden contener las masas moldeables ulteriores componentes,



tales como materiales de carga, colorantes y pigmentos, lubricantes, reblandecedores, agentes antiestáticos y estabilizadores o compuestos espumantes.

- Como poliamidas que se pueden emplear para la producción de las masas moldeables son adecuadas todas las poliamidas que se pueden obtener por polimerización de lactamas o por policondensación de ácidos aminocarboxílicos, o las sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, o por policondensación de diaminas con derivados de ácidos dicarboxílicos. Preferentemente son adecuadas aquellas poliamidas que tienen un peso molecular entre 5000 a 60000 (correspondientes a una viscosidad de solución η_{rel} (medido en una solución de 1 g de polímero en 100 cc de m-cresol a 20°C en un viscosímetro de Ubbelohde) de 1,25 a 7,0). Ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de la melamina, de sus derivados y los productos de condensación para las masas moldeables de poliamida reforzadas de fibras en las cuales hasta ahora no se podía lograr ningún efecto inhibitor de las llamas, y aquí especialmente de nuevo las masas moldeables de poliamida reforzadas de fibras de vidrio. Como material de fibra pueden contener las masas moldeables de poliamida reforzadas de fibras por ejemplo, fibras de algodón, sisal, amianto, fibras sintéticas, también fibras metálicas y en especial fibras de vidrio. El material fibroso puede ascender hasta un 80 % en peso de las masas moldeables de poliamida.
- Es de considerar extraordinariamente sorprendente que el aditivo de melamina, sus derivados y productos de condensación a las masas moldeables
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de poliamida ejerce un efecto inhibitor de las llamas tan excelente, al mismo tiempo que se mantiene el nivel de valores mecánicos.

- La comprobación según ASTM -D 635-63 se efectúa de la manera siguiente:
5. Cuerpos de ensayo de las dimensiones:
- 127 mm x 12,7 mm x \leq 2,54 mm, preferentemente
127 mm x 12,7 mm x 6.35 mm
- que se sujetan en un dispositivo de manera que el eje longitudinal se encuentre horizontal y el eje transversal inclinado en un ángulo de 45° , se inflaman en el extremo libre con la llama de un mechero de Bunsen. El mechero de Bunsen tiene un diámetro de tubo de 10 mm y una llama azul de una altura de unos 25 mm.
- 10.
15. La ignición se prolonga durante 30 segundos y esto de manera que la punta de la llama toque el extremo inferior del cuerpo de ensayo. En caso de que el cuerpo de ensayo no siga ardiendo después de la primera ignición se debe volver a inflamar, después de la extinción, una segunda vez durante 30 segundos.
20. Si se extingue la llama antes de alcanzarse una marca de medición, que se encuentra a 101,6 mm del extremo de ignición de la barra, entonces se considera el material en cuestión como autoextinguible.
25. La comprobación según UL Subject 94, grupo II se efectúa de la manera siguiente:
- (Ensayo UL: Underwriters' Laboratories Incorporation, a not-for-profit organization, sponsored by American Insurance Association, Testing for
30. Public Safety - Chicago 11, Illinois/USA - 207 E,



Ohio Street

Prescripciones y resultados de los ensayos publicados en:

5. "Bulletin of Research". Aquí: Prescripciones de la firma del 9.12.59, Subject 94: Burning Test of Plastics)

Cuerpos de ensayo de las dimensiones:

153,4 mm x 12,7 mm x 6,35 mm y

154,4 mm x 12,7 mm x 1,59 mm

10. Se comprueban recién inyectados y después de un envejecimiento de 7 días a 70°C. Para ello se sujetan las pruebas en forma perpendicular, en el extremo inferior y se inflaman durante 10 segundos con una llama azul de mechero Bunsen de 19 mm de altura sin cono.
15. Si el tiempo que sigue encendido, después de retirar la llama, es < 30 segundos, entonces se inflama una segunda vez durante 10 segundos.

20. Si la duración de la combustión ulterior se encuentra en promedio por debajo de 25 segundos por cada inflamación y la parte de la muestra sobresaliente de la mordaza no se quema en toda su longitud, entonces se considera el material como autoextinguible según UL Subject 94, grupo II.

25. Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso, los porcentajes son porcentos en peso.

EJEMPLO 1

30. En una prensa de extrusión se incorporan en 95 partes de 6-poliamida con una viscosidad relativa de solución de 3,1 (medido en una solución de



1 g de poliamida en 100 cc de m-cresol a 20°C) homogeneamente 5 partes de melamina. El trozo extruido se granula después de enfriar, se seca y en una máquina de colada por inyección se preparan cuerpos de ensayo de las dimensiones:

- 5. 1. 127 mm x 12,7 mm x 6,35 mm y
- 2. 127 mm x 12,7 mm x 1,59 mm

La poliamida así preparada muestra una resistencia al choque en pieza entallada de $4.5 \frac{\text{cmkp}}{\text{cm}^2}$

10. Los cuerpos de ensayo correspondientes se comprobaron según las prescripciones de las normas ASTM-D 635-63 y UL-Subject 94, grupo II para determinar su comportamiento al incendio.

15. Según esto se considera el material como autoextinguible, tanto según ASTM-D 635-63 como también según UL Subject 94, grupo II.

20. En la tabla 1 se ha mencionado, para ilustrar el efecto del aditivo, cada vez el tiempo promedio de combustión ulterior de la masa moldeable. Bajo esto se entiende el tiempo que sigue ardiendo la llama en el cuerpo de ensayo una vez retirada la llama de ignición hasta que se ha extinguido. Este tiempo puede valer como medida para la eficacia del aditivo. Las masas moldeables no tratadas siguen ardiendo después de retirar la llama.

25. La determinación de este tiempo se efectuó junto con la comprobación según ASTM-D 635-63. Aquí se inflaman los cuerpos de ensayo primeramente durante 30 segundos y, si se apagan, una segunda vez durante 30 segundos. Los tiempos después de retirar la

30.



llama de ignición hasta extinguirse se utilizaron para determinar el tiempo de combustión ulterior.

EJEMPLO 2

5. 63,7 partes de 6-poliámida con la viscosidad relativa de solución $\eta_{rel} = 3,1$ (medido en una solución de 1 g de poliámida en 100 cc de m-cresol a 20°C) 9 partes de melamina y 27,3 partes de fibras de vidrio se elaboran como en el ejemplo 1 en una prensa de extrusión. En lugar de 63,7 partes de 6-poliámida y 27,3 partes de fibras de vidrio se pueden emplear naturalmente 91 partes de 6-poliámida reforzada con fibras de vidrio, con un contenido de un 30% de fibras de vidrio.

15. El resultado de este ensayo de la resistencia a las llamas está contenido en la tabla 1.

EJEMPLO 3

20. 73,6 partes de 6-poliámida con una viscosidad relativa de solución $\eta_{rel} = 3,1$ (medido en una solución de 1 g de poliámida en 100 cc de m-cresol a 20°C), 8 partes de melamina y 18,4 partes de fibras de amianto (croquidolita) se elaboran como en el ejemplo 1 en una prensa de extrusión, a continuación se inyectan y se comprueban.

Los resultados están contenidos en la tabla 1.

25 EJEMPLO 4

30. 65,6 partes de 6,6-poliámida con una viscosidad relativa de solución $\eta_{rel} = 2,93$ (medido en una solución de 1 g de poliámida en 100 cc de m-cresol a 20°C), 27,3 partes de fibras de cristal y 7,1 partes de melamina se elabora como en el ejemplo 1.

21 JUN



en una prensa de extrusión, a continuación se moldean por inyección y se comprueban.

Los resultados están contenidos en la tabla 1.

5. EJEMPLO 5

Se elaboran como en el ejemplo 2. 63,7 partes de 6-poliamida y 27,3 partes de fibras de vidrio, pero en lugar de melamina se emplean como aditivo 5,8 partes de N.N.N"-trifenilmelamina.

10. Después de la inyección da la comprobación también aquí (véase la tabla 1) como en todos los demás ejemplos:

La masa moldeable es autoextinguible según ASTM-D 635-63 y UL Subject 94, grupo II.

15. En comparación se comprobó 6-poliamida

a) sin refuerzo de fibras

b) con un contenido en fibras de cristal de un 30 % y

c) con un refuerzo de fibras de amianto de un 20 %

20. cada vez sin el aditivo según la presente invención.

Asimismo se comprobó

d) 6,6-poliamida con 29,4 % de contenido en fibras de vidrio

25. sin el aditivo según la presente invención.

Los resultados se desprenden asimismo de la tabla 1.



TABLA 1

Clase de ensayo	Autoextinguible según		Promedio del	Resistencia
	ASTM-D	UL Subject 94	tiempo de	al choque en
	635-63	Grupo II	combustión	pieza entalla
			ulterior en	da $\frac{\text{cmkp}}{\text{cm}^2}$
			segundos (de	
			terminado en	
			el ensayo	
			ASTM-D 635-63	
<u>Ensayo comparativo a):</u>				
Poliamida 6 (sin aditivos)	si	no	-	4,3
<u>Ejemplo 1:</u>				
95,0 partes de po liamida 6	si	si	1,8	4,5
5,0 partes de me lamina				
<u>Ensayo comparativo b):</u>				
Poliamida 6 con un 30% de contenido en fibras de cris- tal (sin aditivos)	no	no	El cuerpo de ensayo se que ma después de la ignición.	7,7
<u>Ejemplo 2:</u>				
63,7 partes de po- liamida 6				
27,3 partes de fi- bras de cris- tal	si	si	6,7	7,5
9,0 partes de me- lamina				
<u>Ejemplo 5:</u>				

21



TABLA 1 (Continuación)

Ejemplo 5:

63,7 partes de poliamida 6				
27,3 partes de fibras de cristal	si	si	12,8	-
5,8 partes de N, N', N"-trifenilmelamina				

Ensayo comparativo c):

Poliamida 6 con un 20% de contenido en fibras de amianto	no	no	El cuerpo de ensayo se quemó después de la ignición	-
--	----	----	---	---

Ejemplo 3:

73,6 partes de poliamida 6				
18,4 partes de fibras de amianto	si	si	13,2	-
8,0 partes de melamina				

Ensayo comparativo d):

Poliamida 6,6 con un 29,4% de contenido en fibras de vidrio (sin aditivo)	si	no	El cuerpo de ensayo se quemó después de la ignición	-
---	----	----	---	---

Ejemplo 4:

65,6 partes de poliamida 6,6				
27,3 partes de fibras de cristal	si	si	3,1	-
7,1 partes de melamina				



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 16 de marzo de 1968; y bajo el número P 16 94 254.4, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la preparación de masas moldeables autoextinguibles; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la preparación de masas moldeables autoextinguibles, caracterizado por que comprende adicionar a masas moldeables de poliamida, un inhibidor de combustión del grupo elegido entre melamina, derivados de la melamina o productos de condensación de melamina en una cantidad comprendida entre 0,5 y 25 % en peso.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las masas moldeables de poliamida están reforzadas con fibras de vidrio.
- 3ª.- Procedimiento para la preparación de masas moldeables autoextinguibles; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 JUN 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACED Y BODEY
p. p. Firmador A. GARCIA BRAVO