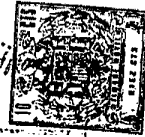


PATENTE DE INVENCION

Case No. 24.904.

BOIS//COFC



Memoria Descriptiva

10177

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HEXABROMOBENCENO PARTICULADO

Solicitante AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la producción de partículas submicrométricas de hexabromobenceno, así como con fibras acrílicas ignífugas que contienen dichas partículas. Más particularmente, esta invención se relaciona con una lechada líquida de partículas submicrometri

5.

416-177



cas de hexabromobenceno y con un procedimiento para prepararlas, el cual comprende vaporizar, transportar, condensar y estabilizar dichas partículas, relacionándose la invención también con fibras acrílicas que contienen cantidades ignífugas de dichas partículas.

5.

Con anterioridad a la presente invención, ya se ha descrito la producción de partículas submicrométricas por enfriamiento de un fluido o gas caliente para precipitar las partículas deseadas. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.516.879, concedida el 23 de junio de 1970 a Robert H. Globus, describe un método para la producción de partículas finas de un diámetro inferior a 1 micra, en el cual una corriente gaseosa que contiene ClF_3 se inyecta a través de un pequeño orificio por debajo de la superficie de un baño frío, preferiblemente criogénico, con lo cual se producen partículas finas de ClF_3 .

10.

Sin embargo, esta técnica no ha producido, de forma controlada, partículas submicrométricas de hexabromobenceno, el cual se utiliza eficazmente como un aditivo ignífugo para las fibras acrílicas. La razón de esto se atribuye al empleo de un gas diluyente no condensable y también a la retención de partículas formadas en la zona de enfriamiento. El empleo de un diluyente no condensable no ofrece protección alguna contra el crecimiento de partículas nucleadas. La retención de partículas formadas en la zona de enfriamiento provoca el crecimiento de las mismas a partículas relativamente grandes junto con hexabromobenceno ulteriormente condensado que se deposita sobre estas partículas nucleadas.

15.

20.

25.

Adicionalmente, es conocido que ciertos compuestos orgánicos halogenados son útiles como aditivos ignífugos para fibras acrílicas y en otras aplicaciones. El hexabromobenceno,

30.



en forma particulada, se sabe que constituye un aditivo ignífugo eficaz, especialmente cuando se utiliza en combinación con las fibras acrílicas. El hexabromobenceno utilizado generalmente en las fibras, tiene un tamaño de partícula reducido, generalmente mediante molienda mecánica o mediante molienda con energía fluida. Sin embargo, las partículas de hexaclorobenceno así obtenidas, provocan un severo deslustre de la fibra cuando se utilizan en estas últimas como aditivos ignífugos. Este deslustre ha hecho que el hexaclorobenceno sea comercialmente no atractivo, en dichas formas, como aditivo ignífugo en aplicaciones en las que entran a formar parte fibras para alfombras y ropas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una lechada líquida de hexabromobenceno particulado, cuyas partículas tienen un diámetro medio de 100 a 3000 Å aproximadamente y están presentes en la gama de 0,1 a 40 % en peso, aproximadamente, basado en el peso total de dicha lechada.

Igualmente, se proporciona un procedimiento para preparar hexabromobenceno particulado de un tamaño medio de partícula de 100 a 3000 Å aproximadamente, cuyo proceso comprende: vaporizar hexabromobenceno en una primera zona; transportar el hexabromobenceno vaporizado a una segunda zona por medio de un gas vehículo inerte con respecto a dicho hexabromobenceno; condensar el hexabromobenceno vaporizado en dicha segunda zona, para formar partículas estabilizadas de un diámetro del orden de 100 a 3000 Å aproximadamente; y recuperar a continuación las partículas estabilizadas de hexabromobenceno.

Adicionalmente, se proporciona también una mejora en una fibra acrílica ignífuga que contiene de 1 a 40 % en peso, aproximadamente, y basado en el peso de dicha fibra, de hexa-



bromobenceno particulado, dispersado uniformemente en la fibra, cuya mejora consiste en que dichas partículas tienen un diámetro medio de 100 a 3000 Å aproximadamente con lo cual se realiza el brillo de dicha fibra.

5. De acuerdo con la presente invención, las partículas submicrométricas de hexabromobenceno, formadas inicialmente por vaporización y condensación de hexabromobenceno, se estabilizan mediante el empleo de un enfriamiento con líquido en combinación con la condensación. Este enfriamiento con líquido puede surgir del empleo de vapor de agua supercalentado como gas vehículo o del medio líquido añadido como agente de enfriamiento en la zona de condensación, o puede proceder de ambas fuentes. La lechada resultante del empleo del medio líquido, contiene partículas de hexabromobenceno de un tamaño del orden de 100 a 3000 Å aproximadamente, cuyas partículas están estabilizadas contra el crecimiento mediante la presencia del medio líquido. El empleo de las partículas enlechadas en la preparación de fibras acrílicas ignífugas, mediante técnicas convencionales de hilatura en húmedo, se traduce en un brillo realizado de la fibra en comparación con el brillo de la misma fibra que contiene otras formas de hexabromobenceno particulado.
- 10.
- 15.
- 20.

En la realización del procedimiento de la presente invención, se utiliza una forma conveniente de hexabromobenceno. Este material está disponible en forma sólida como cristales o nódulos y puede utilizarse tal como se suministra o después de su molienda para reducir el tamaño de partícula. El hexabromobenceno tiene la capacidad de sublimar, convirtiéndose de este modo desde el estado sólido al estado gaseoso y al contrario sin la necesidad de pasar por el estado líquido.

- 25.
30. En la vaporización del hexabromobenceno, el sólido



se calienta lo suficiente para efectuar la vaporización del mismo. El compuesto experimenta una descomposición cuando se calienta por encima de unos 350°C y, en consecuencia, deberán evitarse las temperaturas superiores a este valor. A unos 180°C y más, se presenta un grado deseable de vaporización y, en consecuencia, las temperaturas del orden de 180 a 350°C resultan muy adecuadas para la vaporización. Aunque la fusión del hexabromobenceno se presenta a unos 316°C, la vaporización del compuesto fundido se presenta también de modo que dicha condición, aunque excluye la sublimación en el sentido estricto, no interfiere con el procesado. La vaporización del hexabromobenceno se efectúa en una primera zona de procesado.

A medida que el hexabromobenceno se vaporiza en la primera zona de reacción, se introduce en la misma un gas vehículo para transportar el hexabromobenceno vaporizado a una segunda zona de procesado. El gas vehículo utilizado debe ser inerte con respecto al hexabromobenceno. Vehículos adecuados son los gases denominados "inertes" así como aire y vapor de agua. El gas vehículo deberá encontrarse a una temperatura suficiente para mantener al hexabromobenceno en forma vaporizada. Por consiguiente, es necesario emplear el gas vehículo a una temperatura del orden de 180 a 350°C aproximadamente. Para dicho empleo, el agua se utilizará en forma de vapor. La presión de la corriente de gas vehículo no constituye un factor crítico y puede regularse para proporcionar la temperatura apropiada del gas y la transferencia adecuada del hexabromobenceno vaporizado.

En el transporte del hexabromobenceno vaporizado desde la primera zona a la segunda, deberán tomarse precauciones para asegurar que no ocurra una condensación prematura.



5. Dicha condensación prematura no solo interfiere con la continuidad del proceso sino que provoca también un incremento en el tamaño de partícula del hexabromobenceno obtenido. Por consiguiente, en el área de transporte, deberán emplearse medios adecuados para evitar pérdidas de temperatura debidas a la transferencia de calor.

10. Una vez transportado a la segunda zona el hexabromobenceno vaporizado, éste se condensa en forma particulada. Esto se realiza enfriando rápidamente el hexabromobenceno vaporizado. Sin embargo, para obtener las partículas submicro-métricas deseadas, es necesario efectuar la condensación en combinación con un líquido no disolvente al objeto de estabilizar las partículas formadas contra el crecimiento excesivo. El líquido no disolvente puede surgir como resultado de un gas

15. vehículo condensable, tal como vapor de agua supercalentado.

Un procedimiento preferido consiste en utilizar un líquido no disolvente frío tal como un agente de enfriamiento en la zona de condensación. El hexabromobenceno deberá ser prácticamente insoluble en el líquido no disolvente para reducir al mínimo

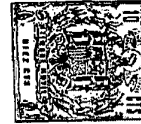
20. el crecimiento de las partículas. Como líquidos no disolventes adecuados se mencionan agua, soluciones acuosas de sales, alcohol, éter y similares, siempre que la solubilidad del hexabromobenceno en los mismos, a la temperatura de utilización, sea inferior a 0,01 partes por 100 partes de líquido,

25. aproximadamente. El líquido de enfriamiento se lleva a través de la zona de condensación a una velocidad adecuada para separar las partículas submicrométricas de hexabromobenceno de la misma. El líquido de enfriamiento puede utilizarse para separar varios contenidos de partículas submicrométricas de dicha

30. zona de enfriamiento. Sin embargo, en general se prefiere se-



- parar las partículas a una velocidad rápida al objeto de evitar el crecimiento de las mismas en la zona de condensación. Generalmente, el líquido de enfriamiento contendrá 0,01 % o más, en peso, aproximadamente, de partículas submicrométricas, a medida que abandona la zona de condensación. Puesto que el tiempo de residencia en la zona de condensación puede tener una influencia sobre el tamaño de partícula, deberá regularse la velocidad de flujo del líquido de enfriamiento de la zona de condensación, para proporcionar el tamaño de partícula deseado.
- 5.
- 10.
- Con el fin de llevar al máximo la condensación y recuperación de hexabromobenceno vaporizado en forma particulada, es deseable hacer que el líquido de enfriamiento fluya a través de un área estrechada en su salida desde la zona de condensación. Esta modificación está diseñada para evitar la expansión imprevista de gas y el crecimiento de las partículas condensadas.
- 15.
- El líquido de enfriamiento, con su contenido de partículas submicrométricas de hexabromobenceno, se recupera una vez que abandona la zona de condensación. Este líquido puede utilizarse directamente como la lechada de partículas submicrométricas. En general, es preferible someter la lechada inicial a una separación, tal como mediante centrifugación u otros métodos de separación, para concentrar el contenido de partículas submicrométricas. El líquido no disolvente purificado puede reciclarse como líquido de enfriamiento a la zona de condensación. Las partículas submicrométricas de hexabromobenceno, separadas, son recuperadas y ajustadas a la concentración deseada en forma de lechada con líquido no disolvente. La amplia
- 20.
- 25.
- 30.
- gama de concentración de la lechada va desde 0,1 a 50 % en



5. peso, aproximadamente, de partículas submicrométricas de hexabromobenceno, basado en el peso total de la lechada. Una gama preferida es la de 10 a 40 % en peso, aproximadamente, basado en el peso total de la lechada, puesto que esta gama representa una gama útil para proporcionar fibras acrílicas ignífugas.

El procedimiento de la presente invención constituye el único método conocido mediante el cual pueden obtenerse, de forma útil, partículas submicrométricas de hexabromobenceno.

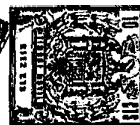
10. La lechada de partículas submicrométricas de hexabromobenceno es estable contra el crecimiento de partículas en periodos de tiempo razonables, de modo que puede ejecutarse su utilización ulterior en la preparación de fibras. En general, es preferible almacenar la lechada a bajas temperaturas para reducir al mínimo el crecimiento de las partículas.

15. Una vez incorporadas las partículas submicrométricas en la fibra acrílica, mediante el empleo de la lechada de las mismas, la fibra final, en su forma seca, retiene a las partículas submicrométricas en el tamaño en el cual se incorporaron. De este modo, la fibra retiene su ignífugo en tamaño submicrométrico e, indefinidamente, el lustre realizado asociado con el mismo. Además del lustre realizado asociado con las partículas submicrométricas de ignífugo, la fibra posee también un balance favorable de otras propiedades textiles.

20. La invención se ilustra más detalladamente por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

30. Se cargan nódulos cilíndricos de hexabromobenceno;



- de 25,4 mm de longitud x 19 mm de diámetro, en un vaporizador consistente en un tubo electricamente calentado de 30,48 cm de longitud x 50,8 mm de diámetro. A través del vaporizador, se pasa, como un gas vehículo, una corriente de aire a una
5. velocidad de flujo de 2,7 kg por hora. La temperatura del aire es de 220°C y transporta al vapor de hexabromobenceno, a 265°C, a la velocidad de 4,6 g por hora. La corriente de gas vehículo, con su contenido de vapor de hexabromobenceno, penetra en una
10. zona de condensación a través de un tubo cerámico de 4,7 mm de diámetro. La zona de condensación consiste en una cruz de acero inoxidable de 9,5 mm de diámetro. El gas vehículo, con su contenido en vapor de hexabromobenceno, se introduce por el miembro superior de la cruz. A través de los dos miembros laterales de la cruz, se inyectan corrientes gemelas de tiocianato
15. sódico acuoso al 12 % a una velocidad total de 74,7 litros por hora, fluyendo ambas corrientes al interior de la cruz. Las corrientes enfrían los vapores de hexabromobenceno y forman una lechada con los mismos, la cual fluye por el miembro inferior de la cruz. Tras salir del fondo de la cruz, la lechada se estrecha al pasar a través de un tubo de 22,86 cm de
20. longitud y 6,35 mm de diámetro. La lechada fluye entonces al interior de un tanque de desaireación de $\frac{1}{2}$ litro de capacidad. La lechada se centrifuga a continuación, proporcionando una lechada de 20 % de hexabromobenceno en tiocianato sódico. La
25. solución clara de tiocianato sódico separada por centrifugación, se enfría y recicla a la zona de condensación como líquido de enfriamiento. La lechada resultante recuperada contenía partículas de hexabromobenceno, el 90 % de las cuales tenía un tamaño del orden de 100 a 300 Å tal y como se determinó mediante un microscopio electrónico. Esta lechada resultó eminen
- 30.

temente adecuada para utilizarse en la preparación de fibras acrílicas ignífugas.

EJEMPLOS 2 - 3

5. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus detalles, excepto que el líquido de enfriamiento empleado consiste en una solución acuosa al 11,7 % de tiocianato sódico. Se efectuaron ensayos duplicados para determinar la reproducibilidad del proceso. Las mediciones del tamaño de partícula de los dos ensayos, designados por números de ejemplo, fueron las siguientes:

<u>Experimento</u>	<u>Máxima distribución del tamaño de partícula Å</u>
Ejemplo 2	150-300
Ejemplo 3	150-300

15. EJEMPLOS 4 - 5

Se repite de nuevo el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus detalles esenciales, excepto que el líquido de enfriamiento consiste ahora en agua. Se realizaron de nuevo en ensayos duplicados para determinar la reproducibilidad del proceso. Las mediciones del tamaño de partícula de los dos ensayos, designados por números de ejemplo, fueron las siguientes

<u>Experimento</u>	<u>Máxima distribución del tamaño de partícula Å</u>
Ejemplo 4	200-500
Ejemplo 5	250-800

25. Estos resultados, en combinación con los de los Ejemplos 2 y 3, indican la preferencia de las soluciones de sales acuosas con respecto al agua, como líquidos de enfriamiento, desde ambos puntos de vista de reproducibilidad y tamaño reducido de partículas.

30.



EJEMPLO 6

5. Se repite de nuevo el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus detalles esenciales excepto que como gas vehículo se utiliza vapor de agua en lugar de aire. En este ejemplo, el líquido de enfriamiento consistía también en agua en lugar de solución de tiocianato sódico. La lechada obtenida contenía hexabromobenceno de un tamaño de partícula máximo del orden de 150 a 500.

EJEMPLO 7

10. Se almacena la lechada del Ejemplo 2 durante 3 días a 5°C para determinar la estabilidad del tamaño de partícula de hexabromobenceno en la misma. Los resultados se resumen a continuación:

Máxima distribución del tamaño de partícula \bar{M}_w

15.	<u>Según se ha preparado</u>	<u>3 días a 5°C</u>
	150-300	150-350

EJEMPLO 8

20. Con el fin de evaluar los efectos de las partículas submicrométricas de hexabromobenceno como un aditivo ignífugo en las fibras acrílicas, las partículas fueron incorporadas en una fibra típica y comparadas, en comportamiento, con una fibra similar preparada con una cantidad idéntica de partículas convencionales de hexabromobenceno.

25. Para preparar las fibras, se utilizó un copolímero acrílico consistente en 89,6 % de acrilonitrilo y 10,4 % de metacrilato de metilo. Se preparó un jarabe de hilatura que contenía 12,6 % de sólidos de polímero, 4 % de hexabromobenceno, basado en el peso de polímero en una solución acuosa de 46 % de tiocianato sódico. El hexabromobenceno se distribuye



5. uniformemente por toda la solución de hilatura y la solución de polímero se hila entonces inmediatamente en una solución acuosa de 12 % de tiocianato sódico, mantenida a -3°C , para coagular la fibra. La fibra se lava con agua, se estira en agua caliente, se aplasta, se termorrelaja y a continuación se seca de acuerdo con los procedimientos convencionales de hilatura en húmedo para proporcionar una fibra de 16 deniers. La fibra se procesa entonces a un hilo y, a partir de éste, se prepara un género de punto para ser ensayado.

10. Utilizando el procedimiento anterior, fueron preparados tres géneros de punto, uno de ellos utilizando la lechada de partículas de hexabromobenceno preparada en el Ejemplo 1 (Ejemplo 9), un segundo conteniendo hexabromobenceno de máxima distribución de tamaño de partícula de 2 micras (comparativo) y un tercero no conteniendo aditivo de hexabromobenceno.

15. Los ensayos realizados con las muestras fueron los siguientes:

Índice de oxígeno límite

20. El porcentaje mínimo de oxígeno en un gas no combustible necesario para soportar la combustión de un punto plano de jersey que tiene una densidad de $147,6 \text{ g/m}^2$ preparado a partir de un hilo de 18 sencillos de la fibra a ensayar.

Brillo o lustre de la fibra

25. Se enrolló herméticamente una muestra de fibra alrededor de una placa plana siendo los enrollamientos paralelos entre sí. La placa fué colocada en un espectrofotómetro simplificado. A continuación, la placa se hizo girar en su propio plano en 360° . Entonces, se determinó la diferencia entre las mediciones más alta y más baja de la reflectancia, en porcentaje, medidas durante la rotación de la muestra. La diferencia.

30.



5. calculada para la muestra de control es asignada arbitrariamente con un valor de brillo de 100. Las diferencias calculadas para las muestras que contienen hexabromobenceno son asignadas entonces con los valores de brillo en porcentaje basado en su relación a la diferencia calculada para el control.

Transmisión de la luz

10. La luz transmitida a través de una suspensión al 2,5 % de las fibras de ensayo de 3,17 mm de longitud y conteniendo hexabromobenceno en un líquido cuyo índice de refracción es igual al de la fibra sin aditivo, expresado como un porcentaje de la luz transmitida a través de una suspensión similar de fibras sin aditivo.

En la siguiente tabla, se resumen los resultados de estas determinaciones:

15.

<u>Muestra de fibra</u>	<u>Índice de oxígeno límite</u>	<u>Brillo relativo de la fibra</u>	<u>Transmisión de luz relativa</u>
Ejemplo 9	21,2	50 %	55 %
Comparativa	20,8	23 %	25 %
Control	19,6	100 %	100 %

20. Estos resultados demuestran que las fibras ignífugas de la presente invención no solamente son mejoradas en la transmisión de luz e índice de oxígeno límite, en relación con las fibras comparativas, sino que poseen también un lustre o brillo de fibra enormemente mejorado.

N O T A

25. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 inven



5. to corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 265.120 de 22 de junio de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HEXABROMOBENCENO PARTICULADO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para preparar hexabromobenceno particulado, de un diámetro medio de partícula de 100 a 3000 Å aproximadamente; caracterizado porque comprende: vaporizar hexabromobenceno en una primera zona; transportar el hexabromobenceno vaporizado a una segunda zona por medio de un gas vehículo inerte a dicho hexabromobenceno; condensar el hexabromobenceno vaporizado en la citada segunda zona, para formar partículas estabilizadas de un diámetro del orden de 100 a 3000 Å aproximadamente; y recuperar a continuación las partículas estabilizadas de hexabromobenceno.

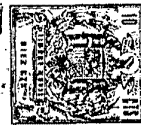
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas vehículo es aire.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas vehículo es vapor de agua.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas partículas son estabilizadas condensando el hexabromobenceno vaporizado en un medio acuoso.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio acuoso es una solución acuosa de tiocianato sódico.

30. 6.- Procedimiento para preparar hexabromobenceno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



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

Madrid, 22 JUN. 1973

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

L. GOMEZ ASEBS Y MODEY
P. R. Elmadet L. Gorta Escogida