

Int. Cl.: C09K; C08L

443.815

PATENTE DE INVENCION

Ref: DT 3886.

13 ENE. 1977

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para obtener artículos de poliéster con buena resistencia a la llama.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC-TEXTILES., entidad francesa, residente en 5, Avenue Percier, 75008 PARIS, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar artículos conformados a base de poliéster, tales como artículos textiles, películas o materias plásticas presentando una buena resistencia a la llama.

Se conoce por la patente francesa 2.081.803 una composición de poliéster termoplástica y resistente a la llama conteniendo un producto ignífugo tal como, por ejemplo, un polifenilfosfonato de hidroquinona.

5 Se conoce igualmente con la solicitud de la patente japonesa 41 696/71 una composición de baja combustibilidad comprendiendo un polímero orgánico pudiendo ser un poliéster conteniendo un ignífugo, tal como, por ejemplo, un polifenilfosfonato de monobromohidroquinona.

10 Se conoce igualmente con las solicitudes francesas 7307.092 y 7.327.648 depositadas respectivamente el 28-02-73 y el 27-07-73 por la "Société des Usines Chimique Rhône-Poulenc" la utilización para la ignifugación de los poliésteres sea bien de productos del tipo polifenilfosfonatos de dibromoneopentilglicol, sea bien de productos del tipo óxidos de fosfinas.

15 Los productos mencionados en estos textos reducen sensiblemente la combustibilidad de los poliésteres, en particular de los artículos en politereftalato de etileno, pero esta reducción de combustibilidad es a veces aún insuficiente para algunos empleos exigiendo particularmente alta ignifugación. Además, el empleo de esos productos, en particular los productos bromeados, en los polímeros, conduce a menudo a una alteración de las propiedades de los artículos
20 obtenidos, por ejemplo el amarillamiento.

25 La invención se refiere a artículos conformados a base de poliésteres presentando una buena resistencia a la llama caracterizados porque son constituidos por un copoliéster de polimetileno conteniendo de un 60 a un 95 % en moles de unidades tereftalato y de un 5 a un 40 % en moles de uni-
30

dades isoftalato y porque contienen de un 2 a un 40 % en peso de un compuesto fosforado y/o halogenado.

La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de tales artículos, caracterizado porque se prepara un copolímero de tereftalato de di- ó tetrametileno conteniendo de un 5 a un 40 % en moles de unidades isoftalato del mismo diol y se incorpora a este copolímero de un 2 a un 40 % en peso en relación con el copolímero de un compuesto fosforado y/o halogenado antes, durante o después de su conformación.

Como compuesto fosforado y/o halogenado utilizable según la presente invención, pueden mencionarse el óxido de bis(difenilfosfina-1,3 dibromometil-2,2 propano), el polifenilfosfonato de dibromoneopentilglicol y en particular el polifenilfosfonato de hidroquinona y el polifenilfosfonato de monobromohidroquinona.

El peso molecular de los polifenilfosfonatos utilizables no es crítico, pero se prefiere generalmente utilizar polifenilfosfonatos con viscosidad específica de por lo menos 0,10 medida a partir de una solución al 1 % en la dimetilformamida. Así es que el polifenilfosfonato de dibromoneopentilglicol puede presentar 3 ó 4 motivos mientras que los dos últimos polifenilfosfonatos pueden presentar un grado de polimerización de 20-25.

El porcentaje en moles de unidades isoftalato el más apropiado para la realización de la invención varía con la naturaleza del diol entrando en la composición del poliéster. Así, cuando se desea obtener un artículo ignífugo a base de politereftalato de dimetileno, es generalmente preferible hacer un copolímero conteniendo de un 5 a un 20 % en mo-

les de unidades isoftalato. En efecto, una proporción mas importante de unidades isoftalato no mejoraría mucho las propiedades ignífugas y sería perjudicial a otras propiedades.

5 En cambio, cuando se desea obtener un artículo ignífugo a base de politereftalato de tetrametileno, es generalmente preferible utilizar un copolímero conteniendo por lo menos un 10 % y preferentemente de un 5 a un 20 % en moles de unidades isoftalato para obtener una ignifugación muy mejorada.

10 Es particularmente sorprendente de ver que la aplicación de un producto ignífugo fosforado y/o halogenado a artículos a base de copolímeros tereftalato/isoftalato da mejores resultados que si se aplica el mismo producto ignífugo a artículos en politereftalato homopolímero. Se trata aquí de una acción similar a la de una sinergia entre el producto ignífugo y el copolímero, totalmente imprevisible.

15 Esa mejor eficacia, permite en particular, el uso de menores cantidades de producto ignífugo para un copoliéster que para un homopoliéster y la obtención de un resultado similar, lo que es de gran interés a la vez económico y térmico. En efecto, la incorporación de una cantidad importante de un producto en el polímero siempre da lugar a dificultades técnicas, en particular en el momento de la conformación de este y conduce a artículos dotados de características mecánicas inferiores. Además, se sabe que la presencia de un compuesto fenólico y/o halogenado y en particular bromado en un
20 es generalmente indeseable debido a amarillamiento ó desprendimiento posible de gases nocivos al contacto de una llama. Por fin, los productos fosforados son costosos. El
25 efecto descubierto según la presente invención entre el pro-
30

ducto ignífugo y el copoliéster permite así, bien obtener mejores resultados mediante una cantidad idéntica de producto ignífugo, bien utilizar menores cantidades de producto ignífugo ó un producto ignífugo menos halogenado para obtener una ignifugación similar, así como una conformación más fácil y por fin mejores propiedades de los artículos obtenidos.

De este modo, se puede obtener un límite de eficacia (es decir la cantidad mínima de producto fijado para que la muestra no sea completamente destruida al ex-ensayo AATCC 34.1969) de aproximadamente un 13 % del polifenilfosfonato de hidroquinona para un copolímero tereftalato/isoftalato de dimetileno 88/12 en moles mientras que este límite es superior a un 17 % para el politereftalato de dimetileno homopolímero.

En cambio, los límites de eficiencia de productos muy eficaces, tales como el polifenilfosfonato de dibromoneopentilglicol sobre los copoliésteres y el politereftalato de dimetileno homopolímero son a veces mucho más vecinos, como se puede ver en los ejemplos.

Según el procedimiento de la invención, el producto ignífugo puedese mezclar con la masa de polímero fundido por ejemplo en una extrusionadora, antes de la extrusión en forma de multifilamentos, monofilamentos ó películas. El producto ignífugo puedese igualmente aplicar en forma de solución en un solvente tal como metanol, acetona, tricloroetileno, etc.... por impregnación de los artículos textiles acabados o semi-acabados tales como hilos, fibras, monofilamentos, tejidos, géneros de punto, prendas, etc.. por la solución, esa impregnación pudiendo ser seguida de un tratamiento térmico en seco ó vapor.

Sin embargo, en este último caso, el producto igní-

fugo no es tan duradero frente a los lavados.

Los ejemplos siguientes, en los cuales, excepto en el caso de indicaciones contrarias, partes y porcentajes se dan en peso, son dados a título indicativo para ilustrar la invención sin limitarla.

5

En estos ejemplos:

- los ensayos de duración de combustión, altura destruida y número de gotas inflamadas se efectúan según el ex-ensayo AATCC 34-69.

10

- el índice límite de oxígeno LOI se determina según la norma ASTM B 2863-70 refiriéndose a nuestros plásticos, modificada y adaptada a nuestros textiles de dimensiones 5 x 16 montadas sobre un cuadro rectangular.

15

- la viscosidad intrínseca se mide a partir de una solución al 1 % en peso por volumen en el ortoclorofenol a 25°C.

- el índice de viscosidad del polímero se determina a partir de la misma solución por medio de la fórmula siguiente:

20

$$IV = \frac{\text{viscosidad específica}}{\text{concentración}} \times 1000$$

en la cual la concentración se expresa en g de polímero por 100 cm³ de solución.

Ejemplos 1 a 3

25

Introducece por amasamiento un 12 % en relación con el polímero de polifenilfosfonato de monobromhidroquinona en polvo en los polímeros siguientes:

testigo: politereftalato de dimetileno de viscosidad intrínseca 0,65.

30

ejemplo 1: copolímero tereftalato/isoftalato de dimetileno en

proporciones 92/8 en moles, con un índice de viscosidad 810, con una viscosidad al estado fundido a 290°C de 2450 poises y con un punto de reblandecimiento de 244°C.

5 ejemplo 2 : copolímero tereftalato/isoftalato de dimetileno en proporciones 88/12 en moles, con un índice de viscosidad 825, con una viscosidad al estado fundido a 290°C de 2320 poises y con un punto de reblandecimiento 231,6°C.

10 ejemplo 3 : copolímero tereftalato/isoftalato de dimetileno en proporciones 80/20 en moles, con un índice de viscosidad de 820, con una viscosidad al estado fundido a 290°C de 2100 poises y con un punto de reblandecimiento 216°C.

15 Estos diferentes polímeros se extruyen a través de una hilera provista de 23 orificios de 0,34 mm de diámetro y los hilos se enrollan a 500 m/min, luego se estiran sobre un dedo a 80°C y una placa a 70°C en el caso del testigo y sobre un dedo a 70°C y una placa a 80°C en el caso de hilos de los ejemplos 1 a 3, con grados de estiraje de 4,5 para el testigo, de 4,3 para los hilos de los ejemplos 1 y 2, y de 3,2 para el hilo del ejemplo 3.

25 Las características de los hilos así obtenidos se han reunido a continuación. Las propiedades de resistencia a la llama se han examinado sobre género de punto tras desensimaje, tras 20 lavados y tras lavado en seco con percloroetileno a 35°C durante una hora.

Nº ejemplo	Testigo	1	2	3	
	Título en dtex	62	84	82	88
	Tenacidad en g/tex	30	36	38,8	27,3
5	Alargamiento en %	20	18	14	17,2
	Peso/m ² del género de punto examinado	150	200	200	450
		doblado	doblado	doblado	
<u>Tras desensimaje</u>					
	LOI	29,2	31,5	32,5	36,1
10	Altura destruida en cm	10	5	6	7,5
	Número de gotas inflamadas,	0	0	0	0
<u>Tras 20 lavados</u>					
	LOI	29,2	28,2	26,3	38
15	Altura destruida en cm	25	7	6	8
	Número de gotas inflamadas	0	0	0	0
<u>Tras lavado en seco</u>					
	LOI	26,5	32	33	41
20	Altura destruida en cm	10	10	6	5
	Número de gotas inflamadas	0	0	0	0
<u>Ejemplos 4 y 5</u>					
25	Se hila como anteriormente el copolímero del ejemplo 2, pero conteniendo un 20 ó un 25 % de polifenilfosfonato de monobromohidroquinona.				
30	Las resistencias a la llama de los dos tipos de hilos obtenidos examinados sobre un género de punto de 200 g/m ² utilizado doblado son las siguientes:				

<u>Ejemplos</u>		<u>4</u>	<u>5</u>
	% de agente ignífugo	20	25
	<u>Tras desensimaje</u>		
	LOI	26,5	33,8
5	Altura destruida en cm	5	4
	Número de gotas inflamadas	0	0
	<u>Tras 20 lavados</u>		
	LOI		31,9
10	Altura destruida en cm	6	9
	Número de gotas inflamadas	0	0
	<u>Tras lavado en seco</u>		
	LOI		30,3
	Altura destruida en cm		6,5
15	Número de gotas inflamadas		0
	<u>Ejemplo 6</u>		
	Introdúcese por amasamiento un 12 % de polifenilfosfonato de monobromohidroquinona en polvo con relación al polímero en:		
20	- un politereftalato de tetrametileno con un índice de viscosidad 1100, con una viscosidad al estado fundido a 260°C de 3000 poises y con un punto de reblandecimiento de 226°C, como testigo A.		
25	- un copolímero tereftalato/isoftalato de tetrametileno en proporción 80/20 en moles con un índice de viscosidad 1095, con una viscosidad al estado fundido a 260°C de 3410 poises y con punto de reblandecimiento de 193°C.		
	Se extruyen estos polímeros en las condiciones siguientes:		

	<u>Homopolímero</u>	<u>Copolímero</u>	
5	<u>Hilera:</u> Temperatura	272°C	257°C
	Presión	115 bares	60 bares
	Número de orificios	23	23
	Diámetro de los orificios	0,8 mm	0,34 mm
	Velocidad de arrollamiento	500 m/mn	500 m/mn
10	<u>Estirado:</u> Grado	3,1	3
	Temperatura del dedo	70°C	70°C
	Temperatura de la placa	110°C	80°C
	Velocidad de enrollamiento	400 m/mn	80 m/mn

15 A título de testigo B, el copolímero se extruye igualmente en las condiciones más arriba mencionadas pero sin agente ignífugo.

Los hilos así obtenidos se tricotan y los géneros de punto resultantes se examinan según el ex-ensayo AATCC 34/1969.

20 Los resultados son los siguientes:

	<u>Tricot examinado</u>	<u>Alto destruido</u>	
25	Testigo A = homopolímero + agente ignífugo	150 g/m ² doblado	25 cm
	Ejemplo 6 = copolímero + agente ignífugo	200 g/m ² doblado	13 cm
	Testigo B = copolímero sin agente ignífugo	id.	26 cm

30 El agente ignífugo revelase pues eficaz sobre copolímero puesto que solo la mitad de la muestra resulta quemada, mientras que es muy poco eficaz sobre el homopolímero puesto

que en este caso la muestra es casi totalmente quemada. La muestra a base de copolímero, no ignifugada, queda completamente quemada.

Ejemplo 7

5 Un copolímero tereftalato/isoftalato de tetrametileno en proporción 65/35 en moles presentando un índice de viscosidad 1110, una viscosidad al estado fundido a 260°C de 2400 poises, y un punto de reblandecimiento de 163°C se extrae a través de una hilera provista de 23 orificios de 0,34 mm de diámetro a 229°C y a presión de 140 bars. El hilo se arrolla a 500 m/min, luego se estira a un grado de 2,6 sobre un dedo a 70°C y una placa a 80°C.

10 El hilo obtenido se tricota y se hace un jersey de 200 g/m².

15 Se impregna parte de este jersey con una solución de óxido de bis(difenilfosfino -1,3 dibromometil-2,2 propano) en el metanol, luego se seca el jersey a 80°C y se fija a 210°C.

20 De este modo, un 11 % en peso del producto resulta fijado sobre el jersey.

El examen de esta muestra así como de la muestra no ignifugada da los resultados siguientes:

	<u>Testigo no ignifugado</u>	<u>Muestra ignifugada</u>
25 LOI	22,8	24,5
Altura destruida en cm	26	7
Número de gotas inflamadas	> 40	0

Ejemplos 8 y 9

30 Se impregnan dos géneros de punto:
- el uno en politereftalato de dimetileno como testigo,

- el otro en copolímero tereftalato/isoftalato en proporción 88/12 en moles, idéntico al del ejemplo 2, con una solución a diferentes concentraciones de polifenilfosfonato de hidroquinona (ej. 8) ó una solución a diferentes concentraciones de polifenilfosfonato de monobromohidroquinona (ej. 9).

Examinando las propiedades de resistencia a la llama de los artículos obtenidos, se determina el límite de eficiencia de esos dos productos sobre cada uno de los polímeros, es decir la cantidad mínima de producto fijado para que la muestra no sea completamente destruida al ex-ensayo AATCC 34/1969. Los límites obtenidos son los siguientes:

	<u>Testigo homopolímero</u>	<u>Copolímero</u>
Tricot examinado	130 g/m ² doblado	200 g/m ² doblado
ej. 8 límite	20 %	13 - 15 %
ej. 9 límite	12 %	10 %

Ejemplo 10

Impregnanse dos géneros de punto:

- el uno de 130 g/m² doblado en politereftalato de dimetileno como testigo,
- el otro de 450 g/m² de un espesor en copolímero tereftalato/isoftalato de dimetileno en proporción 80/20 en moles, similar al del ejemplo 3,
con una solución a diferentes concentraciones de polifenilfosfonato de dibromoneopentilglicol como en los ejemplos 8 y 9, se determina el límite de eficacia de este producto sobre cada uno de esos polímeros mediante el ex-ensayo AATCC 34/1969. Los límites obtenidos son como sigue:

Testigos homopolímero

6-7 %

Copolímero

3-6 %

Ejemplo 11

Impregnándose dos géneros de punto:

- 5
- el uno en politereftalato de tetrametileno como testigo,
 - el otro en copolímero tereftalato/isoftalato en proporción 65/35 en moles, similar al del ejemplo 7.

10

Se determina, como en los tres ejemplos anteriores, el límite de eficiencia del óxido de bis(difenilfosfino-1,3 dibromometil-2,2 propano). Los resultados son los siguientes:

Testigo	10-11 %
Copolímero	aproximadamente 8 %

- N O T A -

15

Descrita 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

20

constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 26 de diciembre de 1974 bajo el número PV.74/43 220, 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

25

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ARTICULOS DE POLIESTER CON BUENA RESISTENCIA A LA LLAMA; caracterizándose por lo siguiente:

30

1º.- Procedimiento para obtener artículos de poliéster con buena resistencia a la llama, caracterizado por-

que se prepara un copolímero de teréftalato de di- ó de tetrametileno conteniendo de un 5 a un 40 % en moles de unidades isoftalato del mismo diol y se incorpora a este polímero de un 2 a un 40 % en peso, en relación con el polímero de un compuesto fosforado y/ó halogenado antes, durante o después de su conformación.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto fosforado y/ó halogenado se selecciona entre el polifenilfosfonato de dibromoneopentilglicol, el óxido de bis(difenilfosfino -1,3 dibromometil-2,2 propano), el polifenilfosfonato de hidroquinona y el polifenilfosfato de monobromohidroquinona.

3º.- Procedimiento para obtener artículos de poliéster con buena resistencia a la llama, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 DIC. 1975

RHONE-POULENC-TEXTILES

I. GOMEZ ACEBO Y MODEI

Por el Firmado: L. García Fernández

