

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11	NÚMERO	448649	10 A1
	21	FECHA DE PRESENTACION		
	22			

448649

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
75.18038	10 de junio de 1975	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DESTINADAS A LA IGNIFUGACION DE MATERIAS PLASTICAS.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC-INDUSTRIES, entidad francesa

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne 75-PARIS 8ème, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Jacqueline CERNY, Ing., Gilbert VIVANT, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención en cuya realización han participado la señora Jacqueline CERNY y el Señor Gilbert VIVANT, se refiere a un procedimiento de composiciones de ignifugación de materias plásticas a base de fósforo rojo.

5 El fósforo rojo, además de las diversas aplicaciones tales como enlucidos, para rascador de cerillas, es igualmente utilizado, ignifugante para materia plástica. Sin embargo esta aplicación está limitada por los peligros incurridos: riesgos de contaminación, dificultades para una puesta en práctica con plena seguridad. El fósforo rojo es un excelente agente de igni-  
10 fugación ya que para una actividad determinada, puede ser utilizado en una cantidad más pequeña que por ejemplo los derivados halogenados. Además su empleo en las materias plásticas conduce a mejores propiedades mecánicas y no perturba sus propiedades eléctricas.  
15

Se conoce según la patente francesa 2.052.784 el utilizar el fósforo rojo, en una proporción de 0,5 a 15%, como ignifugante en composiciones para moldeo a base de poliamidas cargadas de fibras de vidrio.

20 Pero el fósforo rojo utilizado solo directamente en las masas plásticas para moldeo posee el inconveniente de presentarse en forma de partículas que corren el riesgo de inflamarse fácilmente por ejemplo en presencia de superficies calientes a bajo la influencia de presiones.

25 Para evitar estos inconvenientes, se ha previsto, según la patente francesa 2.074.394 (GB 1.326.929), incorporar en la materia termoplástica, eventualmente reforzada de fibra de vidrio, fósforo rojo impregnado de una lactama que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo la coprolactama en proporción de 1 a 20% con respecto al peso del polímero.  
30

5 Pero este procedimiento presenta como inconveniente esencial, la higroscopia de las lactamas por lo que la presencia de agua en la mezcla provoca la formación de hidrógeno fosforado muy tóxico, que se inflama espontáneamente en el aire especialmente a las temperaturas de puesta en práctica de los polímeros.

10 En la solicitud de patente alemana 2.308.104 se ha reivindicado composiciones de materias termoplásticas ignífugas por fósforo rojo y que contienen óxidos metálicos para impedir todo desprendimiento de hidrógeno fosforado durante el almacenamiento a temperatura ambiente. La adición de óxidos metálicos no es sin embar suficiente para impedir los desprendimientos de hidrogeno fosforado producidos a elevada temperatura.

15 Era por tanto necesario encontrar un medio que permitiera una puesta en práctica del fósforo rojo sin riesgo de desprendimientos de hidrógeno fosforado esencialmente debidos a la temperatura de puesta en práctica y a la presencia de pequeñas cantidades de agua en los polímeros puestos en forma.

20 Se ha encontrado ahora que esta última finalidad se logra si se utilizan composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, reivindicandose, por consiguiente un procedimiento de preparación de composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, que se presentan en forma de polvo o de granulados, no desprendiendo productos básicos tóxicos durante su puesta en práctica, caracterizado por-  
25 que se trata a) 50 a 95% en peso de fósforo rojo en forma de polvo, que tiene una granulometría inferior a 200  $\mu$ , con b) 5 a 50% en peso de una resina epoxi.

30 Por fósforo rojo se entiende todas las variedades alotropicas coloreadas: fósforo rojo, violeta o negro que se

venden en el comercio bajo la denominación de fósforo rojo y que pueden contener hasta el 3% de óxidos o de sales metálicas como estabilizantes.

5

Este fósforo rojo debe estar en forma de granos que tienen un diámetro medio inferior a 200  $\mu$  y preferentemente inferior a 100  $\mu$ . El empleo de granos que no tienen más que algunos micrones de diámetro permite ignifugar artículos hilados de uso textil.

10

Por compuesto que tienen en su encadenamiento grupos epoxy se entiende esencialmente en las resinas epoxy.

15

La expresión "resina epoxy" se utiliza aquí en su sentido habitual, es decir que designa un compuesto que contiene más de un grupo  $\begin{array}{c} | & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \end{array}$ , representándose el citado compuesto según la proporción y la naturaleza de los reactivos de partida ya sea en forma de líquido más o menos viscoso o de sólido de punto de fusión relativamente bajo, o bien en forma de producto parcialmente reticulado.

20

Todas las resinas epoxy usuales pueden ser utilizadas en las composiciones conforme a la invención. Se puede así utilizar los esteres poliglicidílicos que se pueden obtener por reacción de un ácido policarboxílico sobre la epícloridrina, o la diclorhidrina de la glicerina en presencia de un alcali. Tales esteres poliglicidílicos pueden derivar de ácidos

25

dicarboxílicos alifáticos - por ejemplo el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebá-cico, o el ácido linoléico, dimerizado o trimerizado y de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido ftálico, el ácido iso-ftálico, el ácido tereftalático, el ácido naftaleno-dicar-

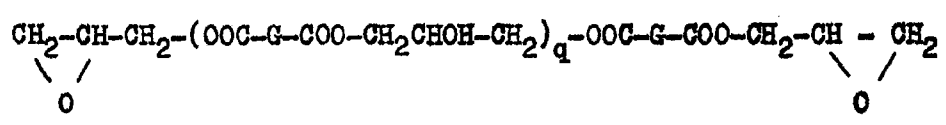
30

boxílico-2,6, el ácido difenildicarboxílico-2,2, el bis (carboxi-

4 fenil) eter del etileno-glicol.

De un modo más específico tales esteres poliglicidilicos son por ejemplo, el adipato de diglicidilo y aquellos esteres diglicidilicos que corresponden a la fórmula media:

5



en la que G representa un radical hidrocarbonado divalente, tal como un grupo fenileno, y q representa un número positivo entero -o fraccionario.

10

Otros ejemplos de resina epoxy son los eteres poliglicidilos que pueden obtenerse por imperación de un alcohol divalente o polivalente, y de epíclorhidrina o de una sustancia similar (por ejemplo la diclorhidrina de la glicerina) en condiciones alcalinas o, a título de variante, en presencia de un catalizador ácido con tratamiento subsecuente con un alcali

15

Estos compuestos pueden derivar de dioles o de polioles tales como el etileno-glicol, el dietileno-glicol, el trietileno-glicol, el propano-diol-1,2, el propano-diol-1,3, el butanodiol-1,4, el pentano-diol-1,5, el hexano-diol, 1,6, los, cicloalcanos polihidroxilados, el hexano-triol-2m4,6, la glicerina o las N-aril dialcanolamias, tales como la N-fenil-dietanolamina y derivan preferentemente, de fenoles divalentes o polivalentes, tales como la resorcina, el catecol, la hidroquinona, el dihidroxi-1,4, naftaleno, el dihidroxi-1,5, naftaleno, el bis(hidroxi-4 fenil) metano, el tetrahidroxifenil-1,1,2,2 etano, el bis(hidroxi-4 fenil) metil-fenil-metano, los bis (hidroxi-4 fenil)totilmetanos, el dihidroxi-4,4' difenilo, la bis (hidroxi-4 fenil) sulfona y en particular, el bis (hidroxi-4 fenil) 2,2 propano o los productos de condensación de un fenol y de

20

25

30

un aldehído.

Se puede, de forma similar, emplear también amino-  
poliepóxidos tales como los que se obtienen, por ejemplo, por  
dehidrohalogenación de los productos reaccionales de epihalo  
hidrinas y de aminas primarias o di-secundarias, tales como la  
anilina, la n-butilamina, el bis(amino-4 fenil) metano o el  
bis (metilamino-4 fenil) metano y las resinas epoxi obtenidas por  
la epoxidación de poliolefinas cíclicas tales como el dióxido  
de vini-ciclohexano, el dióxido de limoneno, el dióxido de di-  
ciclo-pentadieno, el éter glicídilico de epoxi-3,4 dihidro-di-  
ciclo-pentadienilo, el epoxi-3,4 ciclohexano carboxilato del  
epoxi-3,4 ciclohexil-metilo y su derivado 6,6'-dimetilo; el bis  
(epoxi-3,4 ciclohexano) carboxilato del etileno glicol, el ace-  
tal formado entre el aldehído carboxílico del epoxi-3,4 ciclo-  
hexano y el bis (hidroximetil)-1,1 epoxi-3,4 ciclohexano y los  
butadienos o copolímeros del butadieno epoxidados con compuestos  
etilenicos, tales como el estireno y el acetato de vinilo.

Numerosas obras mencionan la preparación de tales re-  
sinas epoxi; se puede citar por ejemplo la "Encyclopédia of Po-  
lymer Science and Technology" Volumen 6 página 209 y siguientes  
de Interscience Publishers 1.967.

El peso de equivalente epoxi - que representa el pe-  
so de resina (en gramo) que contiene un equivalente - gramo de  
epoxi puede variar entre amplios límites. Preferentemente se  
utilizan resinas cuyo peso de equivalente epoxi está comprendido  
entre 80 y 1000 pero estos valores no deben ser considerados  
como que limitan el alcance de la invención; en cuanto a las  
características físicas de la resina, van de las resinas lí-  
quidas de pequeñísima viscosidad (2cPo a 25°C) hasta sólidos  
cuyo punto de fusión puede alcanzar 180°C.

Si se desea utilizar la resina epoxi en forma de producto reticulado, se servirá de los endurecedores en caliente o en frío de tipo usual tales como los anhídridos policarboxílicos, las aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas o aromáticas. Todos estos endurecedores se describen en la obra "Encyclopedia of Polymer Science" anteriormente citada.

Según su forma física, las resinas epoxi, si son líquidas pueden depositarse en la superficie de los granos de fósforo por cualquier medio conocido, o si son sólidas mezclarse de forma íntima en forma de polvo por cualquier método conocido de homogeneización de polvo.

Se sabe, por lo demás, que la adición de óxidos o de sales metálicas estabiliza el fósforo rojo: el fósforo rojo vendido en el comercio lo contiene habitualmente. La adición de óxidos metálicos que permite disminuir los desprendimientos eventuales de hidrógeno fosforado entra dentro del marco de la invención. Los óxidos metálicos que conducen a los mejores resultados son los óxidos de cobre, cinc, plata, hierro, antimonio, vanadio, estaño, titanio, o magnesio, pero preferentemente se utiliza el óxido de cobre.

Las cantidades de óxidos metálicos puestas en práctica pueden variar según la cantidad de resina epoxi utilizada, según las condiciones de puesta en práctica de las resinas sintéticas así como según la naturaleza de estas resinas sintéticas. Habitualmente se puede utilizar hasta el 100% en peso con respecto al fósforo rojo de óxido metálico.

Numerosos polímeros sintéticos son utilizados para la obtención de objetos conformados que cada vez más deben ser ignifugados. Numerosas composiciones a base de polímeros termoplásticos, termoendurecibles o elastómeros pueden ser ignifu-

gadas según la invención. Entre los polímeros termoplásticos se pueden citar:

5 - las poliolefinas como los polietilenos de alta o baja densidad, el polipropileno, los polifluoretlenos y los copolímeros etileno-propileno.

- los polivinílicos como el policloruro de vinilo o los copolímeros del policloruro de vinilo,

- los poliestirenos y los copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno,

10 - las poliamidas: polihexametileno adipamida, poliacrolactama, polihexametileno sebacamida, poliundecanamida, polilaurilactama, polihexatleno azelamida,

- los poliésteres saturados como los politereftalatos de etileno glicol o de butileno glicol,

15 - los policarbonatos, los poliacetales, los poliacrílicos como el polimetacrilato de metilo,

- los ésteres celulósicos, los poliuretanos o las poliamidas imidas.

20 Entre los polímeros termoendurecibles se puede citar las resinas fenólicas, los aminoplastos, los poliésteres insaturados, los poliepóxidos y las poliimidas.

25 Diversos elastómeros pueden también ser ignífugados utilizando las composiciones según la invención. Se puede citar por ejemplo los cauchos naturales o sintéticos, las siliconas, los elásticos poliuretanos.

30 Todas estas materias plásticas cuando están destinadas en particular a la obtención de objetos conformados son habitualmente puestas en práctica con diversos adyuvantes: cargas reforzadoras como las fibras de vidrio, cargas destinadas a aportar caracteres específicos a los objetos conformados

o cargas inertes como el caolin o el talco, antioxidantes, estabilizantes diversos, colorantes o pigmentos. Un grado de composición ignifugante de 0,2 a 20% en peso con respecto a la materia plástica es habitualmente elegido para obtener un efecto ignifugado conveniente.

EJEMPLO 1

Se disuelven 35,7 g de una resina epoxi de tipo NOVOLAQUE que tiene un peso de equivalente epoxi de 180 en 70 g de eter dimetilico de dietileno glicol denominado también diglima. Se pone en suspensión bajo agitación 68,7 g de fósforo rojo en polvo que tiene una granulación comprendida entre 20 y 30  $\mu$ . Se agita durante 5 mn para tener una suspensión homogénea y se añade una solución que contiene 10,1 g de diaminodifenil metano y 20 g de diglima. Siempre bajo agitación se calienta a 170°C -durante 2 horas. Se produce una gelificación.

Se vierte este gel en un recipiente que contiene 2 l de agua y provisto de una turbina. Se obtienen 112 g de un polvo que se aísla y que se seca.

En un autoclave de doble envoltura de un litro provisto de un agitador rascador helicoidal que gira a 20 r.p.m. y calentado por un termofluido, se colocan 30 g de fósforo rojo revestido y 300 g de polihexametileno adipamida que tiene un peso molecular medio de 20.000 y una viscosidad inherente en el metacresol de 1,3. Se calienta progresivamente y bajo agitación para que la mezcla alcance la temperatura de 285°C al cabo de una hora. Se mantiene a esta temperatura durante una hora.

Se dosifica el hidrógeno fosforado que se desprende eventualmente. Para ello se atrapan los gases a la salida del autoclave en dos matraces en serie de 1000 cm<sup>3</sup> que contienen

750 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 2% de cloruro mercurico y se dosifica el ácido formado en presencia de metil naranja.

5 Este método de dosificado ha sido descrito por el señor WILMET en "Comptes rendus de l'Académie des Sciendes" 185 página 206 de 1,927.

El peso de hidrógeno fosforado desprendido, llevado a 1 g de fósforo rojo puesto en práctica es de 7 mg.

10 Un ensayo testigo efectuado en las mismas condiciones pero con 18 g de fósforo rojo conduce a un desprendimiento de hidrógeno fosforado de 33,5 mg por gramo de fósforo rojo puesto en práctica.

15 Para ensayar la ignifugación aportada por el fosforo rojo y la resina epoxi, se prepara por calcinación en frío bajo una presión de 300 Kg/cm<sup>2</sup> placas de 100 mm x 6 mm que tienen 3 mm de espesor.

Se mide el índice de oxígeno limite: Ensayo LOI según la norma ASTM D 2863.

Se obtienen los resultados siguientes:

	Ensayo LOI
Poliamida sola	20,8
Poliamida + fósforo rojo	26 - 27

EJEMPLO 2

25 Se opera en el ejemplo 1 pero se añade al fósforo rojo revestido de resina epoxi 6 g de óxido de cobre.

No se comprueba ningún desprendimiento de hidrógeno fosforado.

EJEMPLO 3

30 Se prepara un polvo de resina epoxi operando como

se ha indicado en el ejemplo 1 pero sin añadir fósforo rojo.

A continuación se mezclan 12 g de polvo de resina epoxi y 18 g de fósforo rojo en polvo.

5 La mezcla es entonces introducida en el autoclave con 300 g de poliamida y se opera como se ha indicado en el ejemplo 1.

Se obtiene un desprendimiento de hidrógeno fosforado de 11 mg por gramo de fósforo rojo puesto en práctica.

#### EJEMPLO 4

10 Se dispone de una máquina de extrusionar monotor-  
nillo de laboratorio cuyo tornillo tiene una longitud de 415  
mm, y un diámetro de 15 mm. Esta extrusionadora está equipada  
de una hilera cilíndrica que tiene un diámetro de 3 mm. Las  
temperaturas del fuste son las siguientes: 250°C a la entrada de  
15 la materia, 280°C en el centro, 270°C en la hilera.

Se prepara por simple mezclado la composición si-  
guiente:

100 g de polihexametileno adipamida que tiene un peso molecular  
medio de 20.000 y una viscosidad inherente en el metacresol de  
20 1,3;

20 g de fósforo rojo revestido según el ejemplo 1;

4 g de óxido de cobre en polvo.

Esta composición se introduce en la extrusionadora  
y se extrusiona en junco.

25 Durante toda la operación, se investiga en diferen-  
tes lugares de la extrusionadora la presencia eventual de hi-  
drógeno fosforado por medio de tubo DRAEGER CH 31 101. Así-  
mismo se ensaya detectar el hidrógeno fosforado cuando se  
rompe en junco que acaba de ser extrusionado y que todavía está  
30 caliente.

Todos estos ensayos son negativos.

EJEMPLO 5

5 Se prepara el fósforo rojo revestido de la manera siguiente: se mezcla por agitación en un cilindro giratorio 120 g de fósforo rojo en polvo con 65,3 g de resina epoxi que tiene un peso equivalente epoxi de 845 ( $P_p = 90-100^{\circ}\text{C}$ ) y 14,7 g de melamina. La mezcla así obtenida se deposita en un espesor de 1 cm aproximadamente sobre un plato, calentado en estufa durante 3 horas a  $120^{\circ}\text{C}$  y después 3 horas a  $150^{\circ}\text{C}$ . La placa obtenida tras el enfriamiento es triturada en granulados.

10 Se prepara por simple mezclado la composición siguiente:

- 87,7 g de politereftalato de tetrametileno glicol en granulados (viscosidad 3.500 poises)
- 15 - 0,3 g de cepretol (laurato de polialquileno glicol)
- 2 g de óxido de cobre en polvo
- 10 g de fósforo rojo revestido.

20 Esta composición se introduce en la extrusora utilizada para el ejemplo 4, y se extrusiona en juncos. Las temperaturas del fuste son las siguientes:  $215^{\circ}\text{C}$  a la entrada de la materia,  $240^{\circ}\text{C}$  en el centro,  $235^{\circ}\text{C}$  en la hilera. No se detecta ningún desprendimiento de hidrógeno fosforado en ningún lugar.

EJEMPLO 6

25 Se opera como en el ejemplo 5 sustituyendo el politereftalato de tetrametileno glicol por la misma cantidad de polvo de polipropileno que tiene las características siguientes:  $d = 0,903$  - PF:  $165 - 170^{\circ}\text{C}$  - Índice de fluidez: 6 (a  $230^{\circ}\text{C}$  bajo 2,16 Kg. en g/10 minutos).

30 Las temperaturas son respectivamente:  $205^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$

- 205°C. No se detecta ningún desprendimiento de hidrógeno fosforado.

EJEMPLO 7

Se opera como en el ejemplo 5 sustituyendo el politereftalato de tetrametileno glicol por la misma cantidad de polvo de poliestireno  $d = 1,05$  - índice de fluidez 4 - 4,5 (a 200°C bajo 5 Kg). Las temperaturas de la extrusora son respectivamente 220°C - 240°C - 230°C. No se detecta ningún desprendimiento de hidrógeno fosforado.

Se mide el índice de oxígeno límite:

	ensayo L OI
Poliestireno Salo	19
Poliestireno + fósforo	22

EJEMPLO 8

Se mezcla por agitación sobre rodillos 1500 g de fósforo rojo en polvo y 100 g de resina epoxi (peso equivalente epoxi 845 - PF 90 - 100°C). Se extiende la mezcla de polvos en un plato en un espesor de aproximadamente 1 cm, y después se calienta en estufa a 130°C durante 3 horas. Después del enfriamiento, se corta en una especie de caramelos. Los granulados contienen 60% de fósforo rojo.

Se ignifuga polihexametileno adipamida (PM 20.000) cargado al 30% de fibras de vidrio. Se mezclan los ingredientes siguientes:

- 88,7 g de poliamida cargada
- 0,3 g de cepretol
- 1 g de óxido de cobre
- 10 g de fósforo rojo revestido

5

Con ayuda de esta mezcla, se alimenta una extrusora (descrita en el ejemplo 4). Las temperaturas del fuste son: 265°C a la entrada de la materia, 280°C en el centro, 265°C en la hilera.

10

Se obtiene un junco de gran calidad sin detectar hidrogeno fosforado en ningún lugar de la extrusionadora.

EJEMPLOS 9 a 11

Con ayuda de fósforo rojo revestido preparado según el ejemplo 8, se ignifuga los polímeros siguientes, descritos en los ejemplos 5 a 7:

15

- politetrametileno tereftalato
- polipropileno
- poliestireno

Las condiciones operatorias y las cantidades son las mismas que las descritas en los ejemplos 5 a 7.

20

En todos estos ensayos, se obtiene un junco de buena calidad y no se detecta ningún desprendimiento de hidrógeno fosforado con ayuda del tubo DRAEGER CH 31101.

25

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 fundamenta.

REIVINDICACIONES

=====

5 1. Procedimiento de preparación de composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, que se presentan en forma de polvo o de gránulos, no desprendiendo productos tóxicos durante su puesta en práctica, caracterizado porque se trata a) 50 a 95% en peso de fósforo rojo en forma de polvo que tiene una granulometría inferior a 200  $\mu$ , con b) 5 a 50% en peso de resina epoxi.

10 2. Procedimiento según 1, caracterizado porque el componente b) es una resina epoxi no reticulada.

3. Procedimiento según 1, caracterizado porque el componente b) es una resina epoxi reticulada con ayuda de un endurecedor.

15 4. Procedimiento según 1, caracterizado porque se mezcla ultimamente fósforo rojo con resina epoxi y eventualmente el endurecedor, se calienta la mezcla de modo a provocar la fusión y la reticulación y se transforma el producto obtenido en polvo o granulados.

20 5. Procedimiento según 1, caracterizado porque se pone en suspensión fósforo rojo en una solución de resina epoxi en un disolvente, se añade eventualmente el endurecedor, se calienta la suspensión de modo a provocar una gelificación y se aísla el producto en forma de polvo.

25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se añade además, hasta el 100% en peso con respecto al fósforo rojo, un óxido metálico elegido en el grupo constituido con los óxidos de cobre, zinc, plata, hierro, antimonio, vanadio, estaño, titanio o magnesio.

30 7. Procedimiento de preparación de composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, tal y como que-

da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5

Madrid, - 8 JUN. 1976  
RHONE-POULENC INDUSTRIES

EDUARDO AGUDO Y HODET  
Es el Firmado: L. Gasto Forúndak