



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 748.650	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 75.18039	32 FECHA 10 de Junio de 1.975	33 PAIS FRANCIA
--	----------------------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09K, C08L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DE 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 D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO
--

5

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

10

El fósforo rojo, además, de diversas aplicaciones tales como enlucido para rascador de cerillas, es igualmente utilizado como 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 ignifugación ya que para una actividad determinada, puede ser utilizada en cantidad tan pequeña como por ejemplo los derivados halogenados. Además su empleo en las materias plásticas conducen a mejores propiedades mecánicas y no perturba sus propiedades eléctricas.

15

20

Ya es conocido según la patente francesa 2.052.784 utilizar fósforo rojo, en proporción de 0,5 a 15%, como ignifugante en las composiciones para moldeo a base de poliamidas cargadas de fibras de vidrio.

25

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 superficie caliente o bajo la influencia de presiones.

30

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 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo la caprolactama en proporción de 1 a 20% con respecto al peso del polímero.

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

En la solicitud de patente alemana 2.308.104 se ha reivindicado composiciones de materias termoplásticas ignifugadas por fosforo rojo y que contienen oxidos metálicos para impedir todo desprendimiento de hidrogeno fosforado durante el almacenamiento a temperatura ambiente. La adición de óxido metálicos no es sin embargo suficiente para impedir los desprendimientos de hidrogeno fosforado producidos a elevada temperatura.

Era por tanto necesario encontrar un medio que permitiera una puesta en práctica del fosforo rojo sin riesgo de desprendimiento de hidrogeno fosforado esencialmente debidos a la estructura de puesta en práctica y a la presencia de pequeñas cantidades de agua en los polímeros puestos en forma.

Ahora se ha encontrado que esta última finalidad se logra si se utilizan composiciones obtenidas de acuerdo con el objeto de esta patente, un procedimiento de preparación de composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, que no desprenden productos tóxicos durante la puesta en práctica de estas materias plásticas, caracterizados porque comprende tratar a) de 50 a 95% en peso de fosforo rojo en forma de polvo, que tiene una granulometria media inferior a 200  $\mu$ , con b) de 5 a 50% en peso de uno a varios polimeros o prepolimeros que tienen en su encadenamiento enlaces insaturados maleicos, fumáricos o alílicos.

Por fosforo rojo se enciente todas las variedades

alotropicas coloreadas: fosforo rojo, violeta o negro que se venden en el comercio bajo la denominación de fosforo rojo y que pueden contener hasta el 3% de óxidos o de sales metálicas como estabilizantes.

5 Este fosforo 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 solamente tienen algunos micrones de diámetro permite ignifugar artículos extru-

10 Por compuestos que tienen en su encadenamiento enlaces insaturados maleicos, fumaricos o alilicos se entiende esencialmente los prepolimeros o polimeros del tipo poliester insaturado o poliimida o copolimero a base anhídrido maleico o de esteres maleico o fumarico.

15 Los poliesteres insaturados que comprenden enlaces insaturados maleicos, fumaricos o alilicos son perfectamente conocidos; se describen en particular en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" volumen 11 página 129 y siguientes (Intersciences Publishers). Entre estos poliesteres se pueden

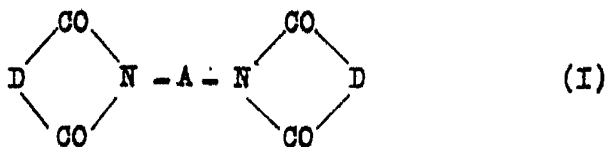
20 citar los polifumaratos de dioles en solución en el estireno, el ftalato de alilo o el metacrilato de metilo así como los polimeros a base de ftalato de alilo.

Los copolimeros a base de anhídrido maleico o de esteres maleico o fumarico son también perfectamente conocidos:

25 se describen en la misma obra que anteriormente, volumen 2 página 80 y siguientes.

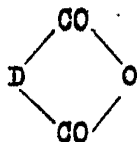
Los prepolimeros de tipo poliimida son los productos de reacción no reticulados o no totalmente reticulados de un N, N'-bis-imida de ácido dicarboxilico no saturado de fórmula general:

30



5 en la que D representa un radical orgánico divalente que contiene un doble enlace carbono-carbono y A es un radical orgánico divalente que posee de 2 a 30 átomos de carbono.

Los prepolimeros o polimeros obtenidos por reacción de un compuesto de fórmula I y de una poliamina se describen en la patente francesa 1.555.564 (GB 1.190.718). En la fórmula I, D deriva de un anhídrido de ácido etilénico dicarboxílico de fórmula general:



15 que es preferentemente el anhídrido maleico o dicloromaleico. Los poli bis-maleimidados preparados según la patente francesa 1.455.514 (USP 3.3.80.964) son igualmente convenientes.

Según su forma física todos estos polimeros podrán si son líquidos, depositarse en la superficie de los granos de fosforo por cualquier medio conocido o, si son sólidos mezclarse de forma íntima en forma de polvo por cualquier método conocido de homogenización de polvo.

20 Por lo demás se sabe que la adición de óxidos o de sales metálicas estabiliza el fosforo rojo: el fosforo rojo vendido en el comercio lo contiene habitualmente. La adición de óxidos metálicos que permiten disminuir los desprendimientos eventuales de hidrogeno 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 se utiliza preferen-

25

30

tamente el óxido de cobre.

Las cantidades de óxidos metálicos puestas en práctica pueden variar según la cantidad de resina epoxy 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 fosforo rojo de óxido metálico.

Numerosos polímeros sintéticos son utilizados para la obtención de objetos conformados que cada vez más deben ser ignífugados. Numerosas composiciones a base de polímeros termoplásticos, termoendurecibles o elastomeros pueden ser ignífugadas según la invención. Entre los polímeros termoplásticos se pueden citar:

- las poliolefinas como los polietilenos de alta ó baja densidad, el polipropileno, los polifluoretilenos 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,

- las poliamidas: poliamidas: polihexametileno adipamida, policaprolactama, polihexametileno sebacamida, poliundecanamida, polilaurillactama, polihexametileno azelamida,

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

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

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

Entre los polímeros termoendurecibles se pueden

citar las resinas fenolicas, los aminoplastos, los poliesteres insaturados, los poliepoxicidos y las poliimididas.

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

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 ignífugante de 0,2 a 20% en peso con respecto a la materia plástica es elegido habitualmente para obtener un efecto ignífugo conveniente.

#### EJEMPLO 1

Se disuelven 40 g de un prepolimero obtenido por acción de 2,5 moles de bis-maleimido-4,4'difenilmetano y de 1 mol de diamino-4, 4'difenilmetano que tiene un punto de reblandecimiento de 100°C en 100 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida. Bajo agitación se añaden 60 g de un polvo de fosforo rojo que tiene una granulometría comprendida entre 20 y 30  $\mu$ . Se agita durante 10 mm y después se deja 12 h en reposo.

A continuación se cuele la suspensión de fosforo en una mezcla de 1 l de metanol y 2 l de agua agitada muy fuertemente mediante una turbina. Se filtra, se lava por 200 cm<sup>3</sup> de metanol y después se enjuaga por dos veces 200 cm<sup>3</sup> de eter. Se seca y se obtiene 88 g de fosforo rojo en polvo sobre el que ha sido depositada la resina.

En un autoclave de doble envoltura de 1 litro provisto de un agitador rascador helicoidal giratorio a razón de 20 r.p.m. y calentado por un termofluido, se colocan 25,6 g de fosforo 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 hidrogeno fosforado que se desprende eventualmente. Para ello se atrapa 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 mercurido y se dosifica el ácido formado en presencia de metil-naranja.

Este método de dosificación ha sido descrito por el señor WILMET en "Comptes rendus de l'Académie des Sciences" 185 página 206 de 1.927.

El peso de hidrogeno fosforado desprendido, llevado a 1 g de fosforo rojo puesto en práctica es de 1,4 mg.

Un ensayo testigo efectuado en las mismas condiciones pero con 18 g de fosforo rojo conduce a un desprendimiento de hidrogeno fosforado de 33,5 mg por grado de fosforo rojo puesto en práctica.

Para comprobar la ignifugación aportada por el fosforo rojo y la poliimida, se prepara por calcinación en frio 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 I01 según la norma ASTM D 2863.

Se obtienen los resultados siguientes:

	Ensayo L01
5 Poliamida sola	20,8
10 Poliamida + fosforo rojo	27 - 28

EJEMPLO 2

Se disuelven 40 g de bis-maleimido-4,4'difenilmetano en 150 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida. Bajo agitación se vierten progresivamente 60 g de un polvo de fosforo rojo que tiene una granulometria comprendida entre 20 y 30  $\mu$ . Se agita durante 5 mn para tener una suspensión homogénea. Se cuela esta suspensión en una mezcla de 1 l de metanol y 2 l de agua agitada fuertemente por una turbina.

Se filtra, se lava por 200 cm<sup>3</sup> de metanol y después se enjuaga por dos veces 200 cm<sup>3</sup> de eter. Se seca y se obtienen 97 g de fosforo rojo en polvo sobre el que ha sido depositado bis-maleimido-4,4'difenilmetano.

A continuación se opera como se ha indicado en el ejemplo I con 29,1 g de fosforo rojo preparado anteriormente. El bis-maleimido-4,4'difenil metano es, a la temperatura de puesta en práctica, reticulado en poliimida. Se comprueba un pequeñísimo desprendimiento de hidrogeno fosforado de 0,9 mg por gramo de fosforo rojo puesta en práctica.

Se efectua el ensayo L01 como se ha indicado en el ejemplo I. Se obtiene un índice de 27,5-28.

EJEMPLO 3 y 4

Se opera como en los ejemplos 1 y 2 pero se añade en el autoclave y para cada ensayo 6 g de óxido de cobre.

No se comprueba ningún desprendimiento de hidrogeno fosforado.

EJEMPLO 5

5 Se mezcla intimamente 11, 1 g de bis-maleimido-4,4'-difenilmetano en polvo y 18 g de fosforo rojo en polvo. A continuación se opera en autoclave como se ha indicado en el ejemplo 1. Se comprueba un desprendimiento de hidrogeno fosforado de 3,9 mg por gramo de fosforo rojo puesto en práctica.

EJEMPLO 6

10 Se dispone de una máquina de extrusionar monotornillo de laboratorio cuyo tornillo tiene una longitud de 415mm, 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 la materia, 280°C en el centro y 270°C en la hilera.

15 Se prepara por simple mezclado la composición siguiente:

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

20 9,8 g de fosforo rojo revestido según el ejemplo 2.  
2 g de óxido de cobre en polvo.

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

25 Durante toda la operación se busca diferentes lugares de la extrusionadora la presencia eventual de hidrogeno fosforado por medio de tubo DRAGER CH 31.101.

Asimismo se prueba detectar el hidrogeno fosforado cuando se rompe el junco que acaba de ser extrusionado y que todavía está caliente.

30 Todos estos ensayos son negativos: no se descubre la menor traza de hidrogeno fosforado.

EJEMPLO 7

Se mezcla los ingredientes siguientes en un cilindro giratorio:

5 - 88 g de politereftalato de politereftalato de tetrametileno glicol en granulados (viscosidad 3.500 poises)

- 0,3 g de cepretol (laurato de polialquileno glicol)

- 2 g de óxido de cobre en polvo

10 - 9,8 g de fosforo rojo revestido según el ejemplo 2.

Esta mezcla se introduce en la extrusionadora utilizada para el ejemplo 6, y se extrusiona en junco. Las temperaturas del fuste son modificadas como sigue: 215°C a la entrada de la materia, 240°C en el centro y 235°C en la hilera. No se detecta ningún desprendimiento de hidrogeno fosforado. Se efectua el ensayo L01. Se obtiene un índice de 23-23,5 (poliester solo = 21).

EJEMPLO 8

20 Se opera como en el ejemplo 7 sustituyendo el politereftalato de tetrametileno glicol por la misma cantidad de polipropileno en polvo (d = 0,903 - PF 165 - 170°C - Índice de fluidez = 6). Las temperaturas del fuste son respectivamente: 205°C - 220°C - 205°C. Se efectua el ensayo L01. Se obtiene un índice 19 - 19,5 (polipropileno solo = 17).

25 EJEMPLO 9

30 Se opera como en el ejemplo 7 sustituyendo el politetrametilono glicol por la misma cantidad de poliestireno en polvo (temperatura VICAT 96°C- d = 1,05 - Índice de fluidez a 200°C/5kgs. : 4-4,5 temperatura del fuste: 220°C - 240°C - 230°C). Se efectua el ensayo L01. Se obtiene un índice de 22-23 (polies-

tireno solo = 20).

En todos los ensayos, se obtiene un junco de buena calidad y no se detecta ningún desprendimiento de hidrogeno fosforado.

5

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 modificación de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5

10

1. Procedimiento de preparación de composiciones de ignifugación de materias plásticas, en forma pulverulenta, caracterizado porque se reviste fósforo rojo de granulometría media inferior a 200  $\mu$ , que puede contener hasta una cantidad equivalente a la del fósforo de un óxido metálico elegido del grupo formado por los óxidos de cobre, zinc, plata, hierro, antimonio, vanadio, estaño titanio y magnesio, por medio de un polímero o prepolímero que contiene enlaces insaturados de tipo maleico, fumárico o alílico en cantidad comprendida entre 5 y 50% en peso con relación al fósforo rojo.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero o prepolímero procede de la (co)polimerización de monómeros elegidos del grupo formado por anhídrido maleico, ésteres maleicos, ésteres fuméricos, N,N'bis-maleimida y bis-maleimida-4,4'difenilmetano.

20

3. Procedimiento de preparación de composiciones de ignifugación de materias plásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

1977

Madrid,

RHONE-POULENC INDUSTRIES,

