



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	453.512	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	20.11.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 52 511.5	22.11.75	Rep.Fed.Al.
P 26 28 964.5	28.6.76	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G, C08K, C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS DE HOMOPOLIESTERES O COPOLIESTERES ININFLAMABLES Y EVENTUALMENTE AUTOEXTINGUIBLES"

71 SOLICITANTE (S)
AKZO NV

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
IJsseellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Dr. Klaus Gerlach y Dr. Wolfgang Lange

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	(P.- 64.444)
------------------	--------------------------------	--------------

P.-64.444

1 La presente invención se refiere a poliésteres igní-
fugos y autoextinguibles, los cuales son adecuados para
la fabricación de fibras, láminas, películas, placas, ar-
tículos moldeados por inyección y otras piezas moldeadas,
5 así como para la preparación de barnices y recubrimien-
tos, y al procedimiento para la preparación de los mismos.

 Son ya conocidos muchos procedimientos para la pre-
paración de poliésteres difícilmente inflamables. Por --
ejemplo, las siguientes monografías proporcionan una vi-
10 sión sobre numerosos desarrollos y mejoras en este sec-
tor: "Flammfestmachen von Kunststoffen", Dr. Alfred Hüthig
Verlag Heidelberg, 1966; John W. Lyons, "The Chemistry -
and Uses of Fire Retardants", Wiley Interscience, New -
York. London. Toronto, 1970; Allec Williams, "Flame Re--
15 sistant Fabrics", Noyes Data Corporation, Park Ridge, -
New Jersey, London 1974. Se hace referencia también al -
número extraordinario "Flammhemmende Textilien" de la re-
vista "Textilveredlung", Anualidad 10, cuaderno 5, mayo
1975.

20 Los agentes ignífugos comerciales conocidos contie-
nen, en su mayor parte, los elementos fósforo, halógenos
y nitrógeno.

 En muchos casos, para la consecución de un efecto -
ignífugo acrecentado, se añade a los agentes ignífugos,
25 además, antimonio, por ejemplo, en forma de Sb_2O_3 , de -
manera tal que, por lo regular, los polímeros ignífuga--
dos contienen porcentajes relativamente altos de aditi--
vos. La incorporación en polímeros, de agentes ignífugos
en esta cantidad y de esta calidad, va unida a un cierto
30 número de efectos desventajosos.

1 Añadidos en cantidades eficaces, dichos agentes ignífugos provocan, la mayor parte de las veces, una influencia negativa indeseada sobre las propiedades físicas y las propiedades para el uso de los poliésteres. Así, en
5 general, producen un considerable empeoramiento de la resistencia a la rotura, del alargamiento o dilatación, -- del módulo inicial, de la elasticidad, y un deterioro del color. Además de ello, de manera especialmente acusada -- en el caso de hilos o filamentos, a pesar de la cantidad
10 relativamente alta de agente ignífugo en el polímero, se consigue sólo, frecuentemente, un insuficiente efecto de ignifugación, de manera tal que solamente pocos de los -- poliésteres ignifugados de este modo son también autoextinguibles.

15 Los agentes ignífugos conocidos del estado de la técnica, son también, en muchos casos, poco compatibles con la piel y, con frecuencia, constituyen sustancias perjudiciales para la salud. Así, un cierto número de compuestos que contienen bromo provocan irritaciones de la piel.
20 Además, muchos compuestos de fósforo, especialmente los ésteres de ácidos fosfóricos halogenados, son fuertemente tóxicos.

 Por otra parte, los agentes ignífugos del estado de la técnica, que se descomponen en el proceso de combustión, desprenden gases tóxicos y en parte agresivos, tales como hidrácidos halogenados, halógenos elementales, compuestos oxihalogenados, óxidos de nitrógeno, compuestos hidrazoicos e incluso, en ciertas circunstancias, --
25 cianuro de hidrógeno y dicianógeno. A esto se añade que
30 una serie de los agentes ignífugos conocidos, producen,

1 al arder, una degradación acelerada de la masa fundida
de polímero. De este modo, se ocasiona un escurrimien-
to acrecentado de la masa fundida de polímero parcial-
mente en ignición.

5 Al utilizar agentes ignífugos en hilos, filamentos
y fibras, la mayoría de los productos usuales en el co-
mercio producen un efecto ignífugo solamente temporal,
ya que aquellos son eliminables por lavados o limpiezas
en seco repetidos.

10 Los agentes ignífugos usuales en el comercio, espe-
cialmente los productos que contienen bromo, son relati-
vamente caros. Para muchos de estos agentes ignífugos, -
han de desarrollarse, además, con el fin de incorporar--
15 los en el polímero, técnicas especiales tales como, por
ejemplo, una dosificación específica mediante mezcladores
y bombas de dosificación, conduciendo la agresividad quí-
mica de los compuestos de bromo, frecuentemente, a pro-
blemas de corrosión.

20 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los
compuestos complejos del ácido oxálico, en contraposición
con las sales sencillas del ácido oxálico, representan -
agentes ignífugos excelentes para poliésteres. El empleo
de complejos de oxalato solamente se ha mencionado hasta
25 ahora en casos aislados, a saber exclusivamente en rela-
ción con la ignifugación de poliamidas naturales y sinté-
ticas:

30 Según un procedimiento descrito en la DT-OS 1 941 189,
para ignifugar masas de moldeo de poliamidas que contie-
nen materiales de carga, o polímeros injertados por blo-

1 ques, se emplean, como agentes ignífugos, mezclas de poliésteres fuertemente bromados y trióxido de antimonio o
compuestos de antimonilo. Como ejemplo de un compuesto
de antimonilo, se mencionan, junto a hidróxido de antimonio
5 monio trivalente, antimonito de sodio, cloruro de antimonilo y tartrato de antimonio y potasio, también oxalatos de antimonio complejos como el $\text{NaSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. El complejo de oxalato representa aquí solamente uno de los posibles portadores de antimonio.

10 En esta memoria de exposición al público no se da a conocer, ni se sugiere, un efecto ignífugo autónomo de los complejos de ácido oxálico, especialmente en poliésteres.

15 Por la DT-OS 2 152 196 se da a conocer un procedimiento para la mejora de la estabilidad frente a la llama de fibras de poliamida, naturales y sintéticas, mediante compuestos complejos de titanio, formándose el complejo con un agente orgánico formador de quelatos o con iones flúor. También aquí, se menciona el complejo
20 de oxalato solamente como uno de los posibles portadores de metal pesado, prefiriéndose sin embargo los complejos de ácido cítrico y de ácido tartárico. Por lo regular, el agente ignífugo se aplica sobre el material textil a aprestar, desde una solución acuosa. El procedimiento debe ser adecuado, especialmente, para lana y para mezclas de lana y fibras sintéticas, debiendo aplicarse asimismo el agente ignífugo desde un líquido de
25 tratamiento. No es de extrañar que no de resultado el procedimiento para ignifugar fibras totalmente sintéticas, especialmente en el caso de poliésteres hidrófobos.
30

1 En el caso de mezclas de lana y fibras totalmente sinté-
ticas, es evidente que solamente la porción de lana re-
cibirá el apresto ininflamable. De aquí que tampoco este
documento pueda sugerir la utilización de complejos de -
5 oxalato como agentes ignífugos para poliésteres.

Lo mismo es válido para el procedimiento de la - -
DT-AS 2 212 718, según la cual, han de aprestarse fibras
de poliamida naturales y sintéticas mediante complejos -
aniónicos de zirconio con un formador orgánico de quela-
10 tos o con iones fluoruro, desde soluciones acuosas de --
un margen de pH de 0,5 a 4. También aquí se menciona el
complejo de oxalato junto a compuestos puramente inorgá-
nicos, como uno de los posibles portadores de zirconio -
y, tampoco aquí da resultado el procedimiento para fi--
15 bras totalmente sintéticas.

Es objeto de la presente invención la utilización -
de complejos de oxalato como agentes ignífugos para po--
liésteres.

Como complejos de oxalato se consideran, especial--
20 mente, los que contienen un anión complejo del tipo - -
 $[Z(C_2O_4)_n]^{-e}$, donde Z significa uno o varios átomos cen-
trales, n el número de ligandos y -e la carga negativa -
del anión complejo. Tales complejos de oxalato se descri-
ben detalladamente por K. V. Krishnamurty y G. M. Harris,
25 en Chemical Reviews, volumen 61 (1961), páginas 213 a --
246. El número de ligandos asciende, por lo regular, a
1, 2, 3 ó 4, la carga del anión complejo a -1, -2, -3,
-4 ó -5, y el número de átomos centrales a 1, siendo de-
terminado el número de ligandos y la carga del anión com-
30 plejo, por el número de coordinación y por la carga del

1 átomo central. En el sentido de la presente invención,
se entienden por complejos de oxalato con aniones comple
jos del tipo $[Z(C_2O_4)_n]^{-e}$, no solamente los compuestos
cuya composición es estequiométricamente exacta, sino -
5 también los compuestos en los que los valores de n y -e
se desvían hacia arriba o hacia abajo de los números en
teros. Esto ocurre, por ejemplo, cuando una pequeña par
te de los ligandos de oxalato se reemplaza por otros li
gandos. Tales compuestos pueden formarse incorporando o
10 intercambiando, en la síntesis de los complejos de oxa
lato, o después de ella, ligandos ajenos al sistema en
el anión complejo. Lo mismo es también válido correspon
dientemente para el átomo central, es decir, que en el
sentido de la presente invención están comprendidos tam
15 bién los complejos de oxalato, cuyo componente catiónico
no está compuesto de manera estrictamente estequiométri
ca. También aquí, por lo tanto, el valor para el átomo
central puede apartarse de un número entero. Este ocurri
rá cuando una parte del átomo central sea reemplazada -
20 por otro átomo central con otro número de coordinación
o con otra valencia. Tales desviaciones de la estequio
metría exacta se encuentran con notoria frecuencia en -
la química de los complejos y el especialista está ole
namente familiarizado con ello.

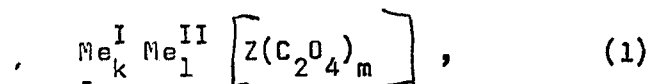
25 Entre los complejos de oxalato a emplear de acuer
do con la invención se cuentan también complejos de oxa
lato mixtos, los cuales tienen, en lugar de la cantidad
estequiométrica de un átomo central, la correspondiente
cantidad de átomos centrales diferentes. Evidentemente
30 también se consideran mezclas de diversos complejos de

1 oxalato homogéneos o mixtos.

Como átomos centrales de los complejos de oxalato, especialmente en los compuestos preferidos con un anión complejo del tipo de $[Z(C_2O_4)_n]^{-e}$, se consideran los -
 5 metales magnesio, calcio, estroncio, bario, zirconio, - hafnio, cerio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobal- to, níquel, cobre, zinc, cadmio, boro, aluminio, galio, indio, estaño, plomo y antimonio. El componente catióni-
 10 cico del complejo de oxalato contiene preferentemente - por lo menos uno de los iones litio, sodio, potasio, ru- bidio, cesio o amonio, o uno de los iones mencionados y bario.

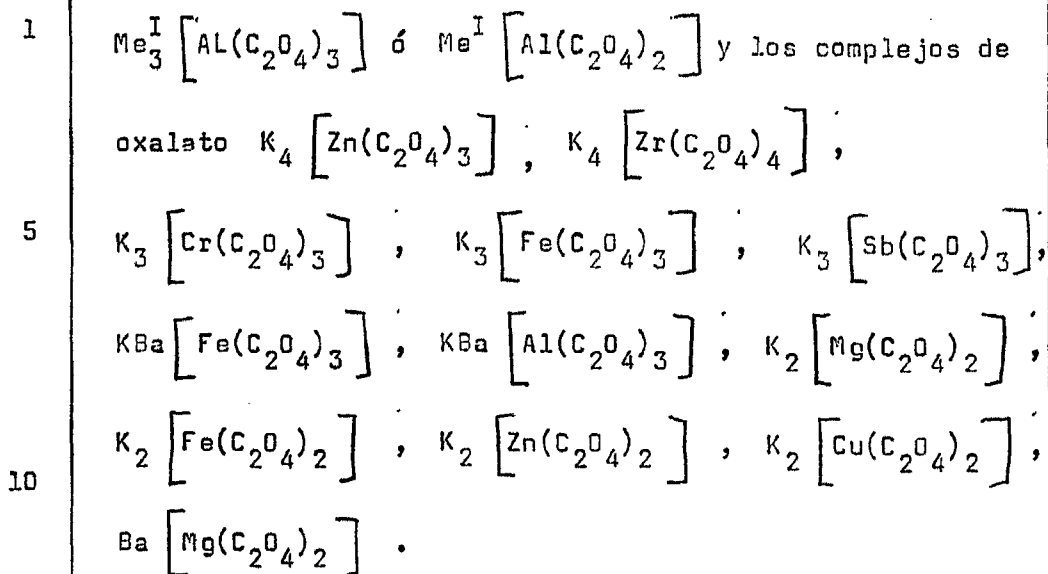
Preferentemente, se emplean complejos de oxalato - de la fórmula general

15



en la que Me^I representa litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o amonio, Me^{II} representa uno de los cationes an-
 20 tes mencionados o bario, Z representa uno de los átomos centrales magnesio, bario, zirconio, hierro, cobalto, - cobre, zinc, aluminio, estaño, cromo y antimonio, y --
 $k \approx 0, 1, 2, 3$ ó 4 , $l \approx 0$ ó 1 , y $m \approx 2, 3$ ó 4 . (En este lu-
 25 gar se eligió el signo \approx , para hacer constar también - aquí, nuevamente, con claridad, que los valores de k , l y m pueden apartarse de los números enteros; véase tam- bién Ejemplo 1). Se prefieren especialmente, complejos de oxalato de metal alcalino y aluminio, de la fórmula -
 general

30



Con los complejos de oxalato arriba mencionados, se
 encontró una nueva clase de compuestos, que son adecua-
 15 dos preferentemente como agentes ignífugos para poliés-
 teres. Por lo regular, los complejos de cesio poseen la
 máxima actividad, siguiéndoles los complejos de rubidio,
 potasio y sodio y, finalmente, los complejos de litio,
 con la actividad comparativamente mínima. También mues-
 20 tran un efecto ignífugo muy bueno los complejos mixtos
 de metal alcalino/bario, así como el complejo de bario/
 magnesio.

Los compuestos de la fórmula (1) arriba indicada,
 con el significado de $\underline{\ell} = 0$ y $Z = \text{Al}$, son sales comple-
 25 jas de dioxalato y litio, sodio, potasio, rubidio, cesio,
 amonio-aluminio o sales complejas de trioxalato y alumi-
 nio con un átomo de aluminio coordinativo tetra o hexa-
 valente. Son conocidos y se obtienen de manera sencilla,
 por precipitación desde soluciones acuosas de sus compo-
 30 nentes, por ejemplo, por reacción de una solución de --

1 sulfato de aluminio con una solución de oxalato de litio,
sodio, potasio, rubidio, cesio o amonio. Con referencia
al procedimiento de preparación y a las propiedades de -
estas sales complejas, se remite a Gmelins Handbuch der
5 Anorganischen Chemie, 8ª edición, "Aluminium", parte 8,
volumen 1, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1933. -
Otro procedimiento adecuado para la preparación de la sal
trioxalato de potasio y aluminio, según el cual se trata
hidróxido de aluminio recientemente precipitado con una
10 solución acuosa de hidrógeno-oxalato y potasio, se des-
cribe en Inorganic Synthese, volumen I, McGraw Hill Book
Comp., Inc. New York, y London 1935, página 36. De los
complejos de oxalato con otros átomos centrales, se cono-
cen asimismo la mayor parte de los compuestos a emplear
15 de acuerdo con la invención, y están suficientemente des-
critos. Pueden obtenerse por reacción de una sal del áto-
mo central con un oxalato de metal alcalino. Compuestos
adecuados del átomo central son, por ejemplo, sulfatos,
cloruros, hidróxidos, acetatos, carbonatos y oxalatos. -
20 Con referencia a datos más detallados de la preparación
de estos complejos, se remite a las siguiente citas bi-
bliográficas:
D.P. Graddon, J. Inorg. & Nucl. Chem. 1956, Vol. 3, págs.
308-322
25 D.P. Graddon, Inorg. Syntheses, Vol. I, pág. 36.
K.V. Krishnamurty y otros, Chem. Rev. 61 (1961), págs.
213-246.

Los complejos de oxalato cuya preparación no se des-
cribe explícitamente en las publicaciones citadas, pueden
30 ser preparados de manera análoga (véase también los si--

1 guientes ejemplos de realización). Evidentemente, tam-
bién ocurre aquí que el número de los átomos de metales
alcalinos y de metales alcalino-térreos, es decir, la -
magnitud de k y ℓ así como la magnitud de m , viene de-
5 terminado por la valencia del átomo central, y que la -
invención comprende también la utilización de los com-
puestos cuya composición no es exactamente estequiomé-
trica, en el sentido de la fórmula (1) arriba mencionada,
es decir, por lo tanto, también los compuestos en los -
10 que los valores de k , ℓ y m se desvían hacia arriba o
hacia abajo de los números enteros.

Por poliésteres se entienden, tanto homopolíésteres
como también copolíésteres. Ejemplos de tales poliésteres
son los que pueden obtenerse utilizando uno o varios
15 de los ácidos citados a continuación o sus derivados for-
madores de ésteres, y uno o varios alcoholes divalentes
o polivalentes, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o ara-
lifáticos, o un bisfenol: ácido adípico, ácido pimélico,
ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido na-
20 nandicarboxílico, ácido decandicarboxílico, ácido undec-
candicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, -
ácidos tereftálicos e isoftálicos sustituidos con alcohil-
lo o halogenados, ácido nitrotereftálico, ácido 4,4'-di-
feniletterdicarboxílico, ácido 4,4'-difeniltioeterdicarbo-
25 xílico, ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 4,4'-
-difenilalcoholendicarboxílico, ácido naftalen-2,6-dicar-
boxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y ácido ci-
clohexano-1,3-dicarboxílico.

30 Dicoles o fenoles típicos y adecuados para la prepa-
ración de estos homopolíésteres y copolíésteres son: -

1 etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-buta-
nodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol,
1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-tri-
5 metilhexanodiol, para-xilenodiol, 1,4-ciclohexanodiol,
1,4-ciclohexanodimetanol y bisfenol A. Además, también se
entienden por poliésteres, las resinas usuales a base de
ésteres insaturados, así como los productos usuales re-
forzados mediante fibras de vidrio, fibras de amianto, -
fibras de carbono y fibras de grafito. Preferentemente,
10 se emplean los complejos de oxalato para poli(tereftala-
to de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(te-
reftalato de butileno).

Los agentes ignífugos de acuerdo con la invención -
son adecuados para todas las masas de moldeo usuales de
15 poliéster. Estas pueden presentarse en forma de granula-
dos, recortes o cordones, como piezas moldeadas tales -
como placas, láminas, películas y fibras, o como produc-
tos textiles acabados, tales como, por ejemplo, hilos hi-
lados, géneros de punto, velos, paños y géneros de tapi-
20 cería.

Sobre el mecanismo y el principio de acción de los
complejos de oxalato a emplear como agentes ignífugos de
acuerdo con la invención, se conoce poco. Sin embargo, -
es de suponer que estos compuestos no intervienen sólo -
25 en una etapa del proceso de combustión, como, por ejem-
plo, los agentes ignífugos halogenados que producen una
inhibición o un retardo de la combustión mediante inter-
vención en la cadena de los radicales, sino que el efec-
to ignífugo de acuerdo con la invención representa el re-
30 sultado de varios procesos individuales inhibidores de -

1 la combustión, en diversas etapas del proceso de combustión. Los agentes ignífugos a utilizar de acuerdo con -
la invención se cuentan dentro del grupo de las sustancias que desprenden gases inertes. Poseen la ventaja de
5 que por cada mol de sustancia de partida, desprenden -- hasta 4 moles de dióxido de carbono. Presumiblemente, - los principios de acción más esenciales son los siguientes: extracción de energía calorífica desde la masa fundida por disociación del agente ignífugo y calentamiento
10 del gas inerte, desplazamiento y dilución del oxígeno junto a la superficie de la masa fundida de polímero en combustión mediante desprendimiento de CO_2 , formación de capas de óxidos y de sales durante el proceso de combustión, así como transporte acelerado de captadores de radicales tales como, por ejemplo, átomos de metales al
15 calinos, en la fase gaseosa.

Es evidente que entre la temperatura de descomposición y la actividad del agente ignífugo de acuerdo con la invención, por una parte, y el polímero que hay que ignífugar, por otra parte, existe una relación que hay que tener en cuenta al elegir los complejos de oxalato. Así, una condición previa esencial para la eficacia de los complejos de oxalato es que su temperatura de des--
20 composición ha de ser inferior a la temperatura de fusión del polímero en combustión. Por otra parte, los complejos de oxalato han de comportarse químicamente de una manera completamente inerte hasta la temperatura a la cual tiene lugar la conformación o moldeo. Los complejos de oxalato adecuados para poli(tereftalato de etileno) deben,
25 según esto, tener una temperatura de descomposición
30

1 que sea alrededor de 300°C superior a la temperatura de
transformación de poli(tereftalato de etileno), pero sin
sobrepassar, por otra parte, la temperatura de la masa fun-
5 dida de poli(tereftalato de etileno) en combustión, de -
aproximadamente 560°C. Las temperaturas de descomposición
de los complejos de oxalato pueden ser determinadas fá-
cilmente con ayuda del análisis termogravimétrico (TGA),
caso que no estén indicadas en la bibliografía. Con refe-
rencia a la realización del TGA, se remite a la obra - -
10 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición
(1961), Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlín, vo-
lumen 2/1, página 657. En la siguiente tabla se indican
algunos ejemplos de temperaturas de descomposición de di-
versos complejos de oxalato.

15	Complejo de oxalato	Temperatura de descomposición (°C)
	$Rb_3 [Al(C_2O_4)_3]$	430
	$K_3 [Al(C_2O_4)_3]$	430
20	$K_3 [Fe(C_2O_4)_3]$	440
	$K_3 [Cr(C_2O_4)_3]$	450
	$K_4 [Zr(C_2O_4)_4]$	395
	$K_2 [Mg(C_2O_4)_2]$	470
25	$KBa [Al(C_2O_4)_3]$	425

30 La temperatura de fusión del polímero en combustión,
es decir, por lo tanto, la temperatura en la masa fundi-
da del polímero que arde en el aire, puede ser determina-
da, por ejemplo, utilizando un termopar. La medición se

1 realiza convenientemente, de manera tal que el lugar de
soldadura del termopar esté cubierto constantemente por
la masa fundida que se escurre durante la medición.

5 Un procedimiento muy ventajoso para la determina-
ción de las temperaturas de descomposición está represen-
tado por el análisis térmico diferencial (DTA), puesto
que en los diagramas DTA de los complejos de oxalato, la
posición del efecto principal endotérmico señala la tem-
peratura de descomposición. Con referencia al análisis -
10 térmico diferencial se remite a libros de texto y manua-
les oportunos, por ejemplo, a la obra Ullmanns Encyclopä-
die der technischen Chemie, l.c. página 656 a 657, así -
como a la obra de Franke, Lexikon der Physik, Franckh'sche
Verlagshandlung Stuttgart, 3ª edición.

15 Al elegir complejos de oxalato adecuados como agen-
tes ignífugos para poliésteres, es conveniente, por lo -
tanto, armonizar entre sí, de la manera más óptima posi-
ble, la temperatura de descomposición del complejo de oxa-
lato y la temperatura de fusión del polímero en combus-
20 tión. En caso de que el técnico tenga la misión de igni-
fugar un polímero muy especial, no le sean conocidos los
valores de DTA y, además, no tenga a su disposición los
aparatos necesarios para la medición de las temperaturas
de fusión del polímero en combustión, ni para la medición
25 del DTA, puede procurarse enseguida, con ayuda de unos -
pocos ensayos orientadores, una idea exacta sobre qué -
complejos de oxalato pueden considerarse en resumidas --
cuentas y cuáles garantizan la óptima ignifugación. Evi-
dentemente, esto es válido también para el caso de que -
30 por cualesquiera razones no previsibles, no pueda conse-

1 guirse una ignifugación satisfactoria, a pesar de la si-
tuación adecuada de la temperatura de descomposición --
del complejo de oxalato y de la temperatura de fusión -
del polímero.

5 Los poliésteres ininflamables obtenibles de acuerdo
con la invención pueden ser transformados en piezas mol-
deadas usuales, tales como fibras, láminas, películas,
placas, artículos moldeados por inyección y similares.

10 Todas las sales complejas de acuerdo con la inven-
ción son excelentes agentes ignífugos. En poli(terefta-
lato de etileno) son especialmente eficaces las dos sa-
les complejas de potasio $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$ y $K_2 [Mg(C_2O_4)_2]$
así como la sal compleja de rubidio $Rb_3 [Al(C_2O_4)_3]$. Fren-
15 te a las demás sales complejas, se distinguen éstas por
que comunican a las masas de poliéster no solo propieda-
des ininflamables, sino, además, propiedades autoextin-
guibles. Se impide ampliamente el escurrimiento de la
masa fundida al arder. De las sales complejas menciona-
das se prefiere el $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$.

20 Las sales complejas de ácido oxálico a emplear de
acuerdo con la invención, poseen, ya en una dosificación
baja, un considerable efecto ignífugo. Preferentemente,
se emplean en cantidades de 1 a 40% en peso, especial-
25 mente en cantidades de 5 a 15% en peso, con relación al
poliéster ininflamable y eventualmente autoextinguible.
Preferentemente, las sales complejas se emplean en for-
ma anhidra.

30 De acuerdo con la invención, se prepara una masa -
de moldeo de poliéster, permanentemente ininflamable y
eventualmente autoextinguible, incorporando en la masa

1 de polímero una o varias sales complejas de ácido oxálico de acuerdo con la invención, de manera usual. En tal caso, se consideran, entre otros, modos de procedimiento, según los cuales el agente ignífugo se añade al monómero ya durante la policondensación y, de este modo, se dispersa homogéneamente en el polímero que se está formando. Otra posibilidad de la incorporación consiste en fundir la masa de polímero, mezclarla con el agente ignífugo y, seguidamente, transformarla en un granulado o moldearla directamente. Otra posibilidad diferente --
5
10
15
consiste en espolvorear el agente ignífugo finamente dividido sobre el granulado de polímero y someterlo a transformación juntamente con éste. El modo de procedimiento adecuado se ajusta al sector de empleo previsto para la masa de moldeo ininflamable o autoextinguible, y puede ser elegido por el técnico sin dificultad.

Con piezas moldeadas grandes o de paredes gruesas, la distribución del agente ignífugo carece relativamente de problemas y no presenta dificultades la preparación del agente ignífugo para esta finalidad, con el tamaño de granos adecuado. En la fabricación de fibras --
20
25
30
ininflamables o autoextinguibles según el procedimiento de acuerdo con la invención, se pretende, por el contrario, emplear el agente ignífugo en una forma muy finamente dividida, para hacer posible la hilatura del polímero y garantizar buenas propiedades físicas del producto final. En el caso de fibras, por lo regular, no se añade más de 20% en peso del agente ignífugo. El tamaño de partículas adecuado se ajusta también aquí al sector de empleo deseado y es fácilmente elegible por el técnico

1 co. En el caso de fibras, por ejemplo, éste depende del
título de la fibra y de las propiedades físicas preten-
didas del producto final. En el caso de fibras textiles,
5 las sales complejas pueden ser empleadas con tamaños de
partículas de hasta aproximadamente 2 milimicras.

El desmenuzamiento de las sales complejas a emplear
de acuerdo con la invención no presentan ninguna difi-
cultad. Por ejemplo, éstas pueden ser molidas muy fácil-
mente, para lo cual hay que eliminar previamente el agua
10 adherida y el agua de cristalización. Tampoco ofrece ---
problemas el secado de las sales complejas, transcurrien-
do, por ejemplo, en el curso de varias horas, a 150°C y
10 mm de presión de mercurio. Pueden ser molidas tanto
en seco como en húmedo. En la molienda en húmedo, la --
15 elección del líquido de dispersión adecuado se ajustará,
asimismo, al sector de empleo del agente ignífugo y al
modo de aplicación del mismo. Preferentemente, el comple-
jo de oxalato se muele en el alcohol polivalente necesario
para la síntesis del poliéster, y la suspensión del com-
20 plejo de oxalato obtenida de este modo, se añade direc-
tamente a la mezcla de policondensación.

Según una forma preferida de realización de la pre-
sente invención, se emplea como masa de moldeo un homo-
poliéster o un copoliéster del ácido tereftálico y, co-
25 mo sal compleja de ácido oxálico, una o varias de las --
sales complejas $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$, $K_2 [Mg(C_2O_4)_2]$ y --
 $Rb_3 [Al(C_2O_4)_3]$, añadiéndose ya a los monómeros a policon-
densar, la o las sales complejas de ácido oxálico. En -
este caso, la molienda de las sales complejas tiene lu-
30 gar en él o en los alcoholes polivalentes necesarios -

1 para la síntesis del poliéster, y en consecuencia, en -
el caso del poli(tereftalato de etileno), en etilengli-
col. Preferentemente, la suspensión de la sal compleja,
obtenible de este modo, se añade directamente a la mez-
5 cla de policondensación.

El procedimiento de acuerdo con la invención se --
aplica, preferentemente, a la preparación de fibras de
homopoliésteres y copoliésteres autoextinguibles, espe-
cialmente de fibras de poli(tereftalato de etileno), em
10 pleándose preferentemente, como sal compleja de ácido -
oxálico, $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$, y ascendiendo la cantidad de
la misma a 5-15% en peso, con relación a la masa de mol-
deo autoextinguible.

Al reforzar poliésteres mediante fibras de vidrio,
15 hay que atender a que, en el caso de tipos de vidrios -
que contienen metales alcalinotérreos, especialmente --
los que contienen calcio, será algo menoscabado el efec-
to ignífugador del agente ignífugo de acuerdo con la --
invención. Es de suponer que este menoscabo de la acti-
20 vidad hay que atribuirlo a la presencia del metal alcal-
lino-térreo, por ejemplo calcio, introducido en el polí-
mero a través de las fibras de vidrio. Evidentemente, -
el calcio en forma del óxido reacciona, en condiciones
de fusión, con el complejo de oxalato, formándose oxala-
25 to cálcico y un complejo con un ligando de oxalato me--
nos. Así, esta reacción conduce posiblemente a una suce-
siva degradación del agente ignífugo en la masa fundida,
de tal modo que el agente ignífugo sólo puede resultar
activo en una pequeña porción. Se comprobó que aditivos
30 que son capaces, en las condiciones mencionadas, de cap

1 tar metales alcalino-térreos, especialmente calcio, for
mando compuestos de calcio estables, impiden un menosca
bo del efecto ignífugante. Como aditivos, son adecuados,
en primer término, compuestos como $MgCO_3$, $MgSO_4$, $K_2C_2O_4$,
5 K_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$ y K_2SO_4 . El aditivo se emplea en canti
dades comprendidas entre 1 y 10% en peso, preferentemen
te de 5 a 10% en peso, con relación al peso total de po
límero, fibra de vidrio, agente ignífugo y aditivo. No
obstante, también sin los aditivos adicionales descri--
10 tos, el efecto ignífugo en el caso de utilizarse las fi
bras de vidrio mencionadas es todavía digno de mención
y es ya suficiente para muchos sectores de utilización.

Evidentemente, la utilización conjunta de los adi
tivos arriba mencionados, puede tener lugar incluso en
15 el caso de otros materiales de carga reforzadores, que
contienen metales alcalino-térreos, así como en presen
cia de otros aditivos que contienen metales alcalino-té
rreos.

Son objeto de la presente invención, todas las ma
20 sas de poliésteres ininflamables y, eventualmente, auto
extinguibles, obtenibles según los procedimientos arri
ba descritos, que se obtienen utilizando los complejos
de oxalato mencionados, especialmente las que contienen
el complejo de oxalato en cantidades comprendidas entre
25 1 y 40% en peso, preferentemente entre 5 y 15% en peso.
Se prefieren fibras de homopoliésteres y copoliésteres
del ácido tereftálico, especialmente de poli(tereftala
to de etileno), que contienen entre 5 y 15% en peso del
agente ignífugo.

30 Las sales complejas a emplear de acuerdo con la in

1 vención se distinguen frente a los agentes ignífugos co
nocidos por varias ventajas. En primer lugar, hay que -
señalar que son accesibles, de una manera sencillísima,
a partir de las materias primas: ácido oxálico, una sal
5 metálica inorgánica o un hidróxido metálico y, eventual
mente, una sal de metal alcalino inorgánica sencilla, -
teniendo lugar la preparación en solución acuosa. Excep
tuando la sal compleja de rubidio y de cesio, aquéllas
son esencialmente más baratas que los productos usuales
10 que contienen halógeno, fósforo, nitrógeno y/o Sb_3O_3 .

Puesto que la eficacia de las sales complejas de -
acuerdo con la invención es mayor en comparación con --
los agentes ignífugos conocidos del estado de la técni
ca, basta con una adición al polímero de solamente unos
15 pocos porcentajes en peso, para conseguir un efecto ig
nífugo comparable. De aquí que las propiedades caracte
rísticas de los materiales tratados sólo sean modifica
das en pequeño grado.

Los compuestos de acuerdo con la invención son muy
20 bien compatibles con la piel. Tampoco proporcionan en -
el proceso de combustión ningún gas tóxico. Como único
producto de combustión gaseoso de estas sustancias se -
forma CO_2 . Se impide ampliamente un escurrimiento de la
masa fundida de polímeros, mediante la incorporación de
25 las sales complejas de acuerdo con la invención.

No se reduce apreciablemente el efecto ignífugo de
los compuestos de acuerdo con la invención, medido por
los valores LOI, después de varios lavados, ni tampoco
después de la limpieza en seco de géneros textiles. Aun
30 que son solubles en agua, su grado de eliminación por -

1 lavado desde géneros textiles es sorprendentemente pe-
queño, y la resistencia a la llama de estos géneros tex-
tiles permanece completamente intacta, incluso después
de más de 20 lavados.

5 Las sales complejas de acuerdo con la invención se
distinguen por su comportamiento inerte, frente a las -
masas fundidas de los polímeros mencionados, así como -
frente a los materiales de recipientes usuales. En con-
secuencia, pueden añadirse, sin problemas, a masas fun-
10 didas de polímeros o - a excepción del complejo de li-
tio - como suspensión, antes de la policondensación. En
este caso, el agente de suspensión en exceso puede ser
utilizado de nuevo directamente, puesto que no está im-
purificado con restos del agente ignífugo ni con produc-
15 tos de descomposición del mismo.

Ejemplo 1.

Preparación de fibras de poli(tereftalato de etile
no) autoextinguibles.

a) Preparación y molienda del agente ignífugo.

20 Se preparó la sal compleja $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ de la ma-
nera descrita por J. E. Bailar y E. M. Jones en Inorga-
nic Syntheses 1 (1939), página 36. La sal compleja obte-
nida se secó seguidamente, durante 15 horas a 150°C y a
una presión de aproximadamente 10 Torr. Los análisis de
25 las muestras que se obtuvieron en diversas cargas o tar-
das, se encontraban entre $K_{2,87}[Al(C_2O_4)_{3,02}]$ y - -
 $K_{3,36}[Al(C_2O_4)_{3,46}]$. Se molieron 200 g de la sal comple-
ja secada, con 400 g de etilenglicol, durante alrededor
de 2 horas, en un molino de bolas pequeñas o perlas (Fa-
30 brikat Pml de la firma Draiswerke, Mannheim) con 410 g

1 de perlas de cuarzo de un diámetro de 1 a 3 mm. Después
de la molienda, el diámetro de las mayores partículas -
de sal compleja en la dispersión, era de alrededor de 4
micrometros, mientras que la cantidad principal de las
5 partículas poseía un tamaño de 1 micrometro. Seguidamen
te, las perlas de cuarzo fueron separadas por filtración
a través de un tamiz, se lavaron con 200 ml de etilengli
col y se diluyó la dispersión con la solución de lavado.
Dejando en reposo la dispersión durante 72 horas en re-
10 cipientes altos de reposo, las partículas que poseían -
un tamaño de más de 2 micrometros, se separaron amplia-
mente (sedimentación).

b) Policondensación

600 g de esta dispersión diluida, con un contenido
15 de $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$ de 150 g, se trasladaron con el pro--
ducto de transesterificación de 1350 g de tereftalato -
de dimetilo y 1200 g de etilenglicol, y con una veloci-
dad de agitación de 300 revoluciones por minuto y a una
temperatura de alrededor de 245°C, al recipiente de po-
20 licondensación. Como catalizador de transesterificación
sirvieron 150 partes por millón de acetato de zinc y co
mo catalizador de condensación, 200 partes por millón
de trióxido de antimonio.

La policondensación, que usualmente exige alrede-
25 dor de 85 minutos, pudo concluirse ya al cabo de una ho
ra. El etilenglicol separado por destilación pudo ser -
utilizado sin purificación para nuevas condensaciones.
El policondensado contenía 10% en peso de $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$.

c) Conformación.

30 El policondensado obtenido se transformó de manera

1 usual en recortes y se secó durante 24 horas a 125°C y
50 Torr. Los recortes se hilaron a 296°C (temperatura -
de la hilera) para obtener un hilo continuo de filamen-
tos con un título individual de 3,0 dtex y un título to-
5 tal de 150 dtex por cada 48 filamentos. El hilo continuo
de filamentos fue estirado en una relación de 1 : 4,2 y,
seguidamente, fue retorcido. Los datos textiles del ma-
terial obtenido, en lo que se refiere a estabilidad fren-
te a la luz, solidez frente a la luz y viscosidad en so-
10 lución, corresponden ampliamente a los del poli(terefta-
lato de etileno) usual, que puede obtenerse en las con-
diciones arriba indicadas sin adición de un agente igní-
fugo.

d) Determinación del comportamiento en combustión.

15 El hilo continuo de filamentos arriba descrito se
transformó en un tejido de punto de 4 hilos y se sometió
a determinación del comportamiento en combustión, en el
ensayo de combustión en vertical según DIN 53906. Como
comparación se ensayaron una muestra correspondiente --
20 sin agente ignífugo y una muestra con la misma cantidad
del agente ignífugo con contenido de bromo, usual en el
comercio, 2,2-bis-(4-etoxi)-3,5-dibromo-fenilenpropano.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

25

30

	Muestra sin agente ignífugo	Muestra con 10% en peso de agente ignífugo - que contiene bromo, usual en el comercio	Muestra con 10% en peso de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$
1			
5			
	Tiempo de acción de la llama (segundos)	3	3
10	Duración de la combustión (segundos)		88
	Duración de la combustión lenta (segundos)	Completamente quemada	escurre al arder
			12
15	Tiempo de acción de la llama (segundos)	15	15
	Duración de la combustión (segundos)		39
20	Duración de la combustión lenta (segundos)	Completamente quemada	escurre al arder
			11

Ejemplo 2

El poli(tereftalato de etileno) hecho autoextinguible con $K_3[Al(C_2O_4)_3]$, descrito en el Ejemplo 1, se transformó en forma de una placa con un espesor de 2 mm. Como comparación, se produjeron una placa correspondiente sin agente ignífugo y una placa correspondiente con la misma cantidad de un agente ignífugo que contiene bromo, usual en el comercio. La ininflamabilidad de la muestra es caracterizada

1 da por los datos del valor LOI (Índice de Oxígeno Límite).

El valor LOI se midió según ASTM-D 2863, con ayuda de un aparato medidor de la firma Stanton Redcroft, Gran Bretaña.

5 El valor LOI (Índice de Oxígeno Límite) se define - como el contenido de oxígeno (en %) de una mezcla de oxígeno y nitrógeno, con el cual todavía arde justamente -- una muestra sujeta verticalmente e inflamada por su extremo superior. El valor Δ LOI corresponde a la diferencia entre el valor LOI medido en la muestra ignifugada y el valor LOI de la muestra no ignifugada.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra sin agente ignífugo	L.O.I.	: 20,1
15 Muestra con agente ignífugo usual en el comercio	L.O.I.	: 23,6, Δ LOI = 3,5
Muestra con $K_3 [Al(C_2O_4)_3]$	L.O.I.	: 27,1, Δ LOI = 7,0

Ejemplo 3

20 Se preparó, análogamente al modo descrito en el -- Ejemplo 1, $Na_3 [Al(C_2O_4)_3]$, se molió en etilenglicol, se preparó un poli(tereftalato de etileno) con 10% en peso de la sal compleja, y éste se transformó en forma de una placa de ensayo con un espesor de 2 mm. El valor Δ LOI medido según ASTM D 2863, ascendía a 4,0.

Ejemplo 4

El complejo de trioxalato de rubidio y aluminio se sintetizó de la manera siguiente (véase Chem. Rev. 61 - (1961), páginas 213 a 246):

30 En una solución caliente de 9,65 g (0,0144 moles) -

1 de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ en 43 cm^3 de agua, se introdujo, -
con agitación, una solución de 3,46 g (0,0864 moles) -
de hidróxido sódico en 15 cm^3 de agua. El hidróxido de
5 aluminio precipitado se separó por filtración, se lavó
y se introdujo en la solución hirviendo de 10,88 g -
(0,0864 moles) de ácido oxálico en 50 cm^3 de agua. De
este modo se obtuvo una solución transparente. A esta -
solución se añadió, gota a gota, a 100°C , una solución
de 10 g (0,0433 moles) de carbonato de rubidio en 13 -
10 cm^3 de agua y, seguidamente, se calentó durante 30 minu-
tos más. A continuación, la solución se liberó por fil-
tración de una ligera turbiedad (formada por neutraliza-
ción, hidróxido de aluminio sin reaccionar) y, finalmen-
te, se enfrió. Mediante adición de metanol se hizo pre-
15 cipitar entonces el complejo de oxalato, seguidamente -
se filtró a través de un embudo de Buchner y se secó en
vacío a 150°C . El rendimiento ascendió a 13 g (82,5% de
la teoría).

20 El $\text{Rb}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ preparado de la manera arriba -
descrita, se molió en etilenglicol de manera análoga a
la del Ejemplo 1, y se sometió a transformación para ob-
tener un poli(tereftalato de etileno) con 10% de la sal
compleja. En una placa de ensayo, con un espesor de 2 mm,
se midió el valor de ΔLOI según ASTM D 2863. Este as-
25 cendía a 7,3.

Ejemplo 5

Preparación de fibras de copoliéster autoextingui-
bles (poli(tereftalato de etileno) con 7,8% en peso de
ácido azelaico) con 9% de $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

30 a) Preparación y molienda del agente ignífugo.

1 Se preparó $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ de la manera descrita por
J. C. Bailar y E. M. Jones en Inorganic Syntheses 1 -
(1939), página 36. La sal compleja obtenida se secó se-
guidamente durante 15 horas a 150°C y a aproximadamente
5 10 Torr. 200 g de la sal compleja seca se molieron con
400 g de etilenglicol, después de 15 minutos de disper-
sión previa en un mezclador Ultra-Turrax, durante alre-
dedor de 2 horas en un molino de perlas (Fabrikat PM1 de
la firma Draiswerke, Mannheim) con 410 g de perlas de -
10 cuarzo de un diámetro de 1 a 3 mm. Después de la molien-
da, el diámetro d de las mayores partículas de sal com-
pleja en la dispersión era de 4 micrometros, mientras -
que la cantidad principal de las partículas poseía un -
tamaño d menor que 1 micrometro. Seguidamente, se sepa-
15 raron las perlas de cuarzo por filtración a través de -
un tamiz, se lavaron con 200 ml de etilenglicol, y se -
diluyó la dispersión con la solución de lavado. Dejando
en reposo la dispersión durante 72 horas en recipientes
de reposo, altos, se separaron ampliamente las partícu-
20 las que poseían un tamaño de más de 2 micrometros (sedi-
mentación).

b) Policondensación.

600 g de esta dispersión diluida con un contenido
de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ de 150 g, se trasladaron con el pro-
25 ducto de transesterificación de 1.393 g de tereftalato
de dimetilo y 1.200 g de etilenglicol, con una veloci-
dad de agitación de 30 revoluciones por minuto y a una
temperatura de alrededor de 245°C, junto con 107 g de -
ácido azelaico, al recipiente de policondensación. Como
30 catalizador de transesterificación sirvieron 240 partes

1 por millón de acetato de manganeso, como catalizador de
condensación, 300 partes por millón de trióxido de anti-
2 monio y como estabilizador, 300 partes por millón de fos-
fato de trietilo. La policondensación se concluyó al ca-
5 bo de 106 minutos. El etilenglicol separado por destila-
ción pudo ser utilizado para nuevas condensaciones, sin
purificar. El policondensado contenía 9% en peso de - -
K₃[Al(C₂O₄)₃].

c) Conformación.

10 El policondensado obtenido se transformó de la mane-
ra usual en recortes y se secó durante 24 horas a 125°C
y 60 Torr. Los recortes se hilaron a 296°C (temperatura
de la hilera) para obtener un hilo continuo de filamen-
tos con un título individual de 3,0 dtex y un título to-
15 tal de 150 dtex por cada 48 filamentos. El hilo continuo
de filamentos se estiró en la relación de 1:4,2 y, sequi-
damente, se retorció. Los datos textiles del material ob-
tenido, en lo que se refiere a estabilidad frente a la -
luz, solidez frente a la luz y viscosidad en solución, -
20 corresponden ampliamente a los del poli(tereftalato de -
etileno) usual, que puede obtenerse, en las condiciones
arriba indicadas, sin adición de un agente ignífugo.

d) Determinación del comportamiento en combustión.

25 El hilo continuo de filamentos arriba descrito, se
transformó en un tejido de punto de cuatro hilos y se -
sometió a determinación del comportamiento en combustión
en el ensayo de combustión vertical según DIN 53.906. Co-
mo comparación se ensayó una muestra correspondiente, sin
agente ignífugo, y una muestra con la misma cantidad del,
30 agente ignífugo que contiene bromo, usual en el comercio,

1 2,2-bis(4-etoxi)-3,5-dibromo-fenilpropano.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Muestra sin agente ignífugo	Muestra con 10% de agente ignífugo que contiene bromo, usual en el comercio	Muestra con 9% de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$
5			
10	Tiempo de acción de la llama (segundos)	3	3
	Duración de la combustión		2
	Duración de la combustión lenta (segundos)		12
15	Tiempo de acción de la llama (segundos)	3	3
	Duración de la combustión (segundos)		2
	Duración de la combustión lenta (segundos)		12
20	Tiempo de acción de la llama (segundos)	15	15
	Duración de la combustión (segundos)		1
	Duración de la combustión lenta (segundos)		11

Ejemplo 6

25 9 partes en peso de recortes de poli(tereftalato de etileno) secos, preparados de manera conocida, con una viscosidad en solución de 1,61, se mezclaron íntimamente, en un molino de crucetas de impacto con 1 parte en peso de $Li_3[Al(C_2O_4)_3]$, habiendo sido previamente pulverizadas en un molino de bolas. La mezcla se prensó en calien

30

1 te, de una manera conocida, para obtener una placa de 2 mm de espesor. El valor LOI de la placa se determinó según ASTM D 2863 y se comparó con el valor LOI de una -- placa de poli(tereftalato de etileno) puro:

5 LOI: Comparación 20,1
LOI: Placa según el Ejemplo 6 23,6

Ejemplo 7

10 Se prepararon masas de moldeo por compresión de -- poli(tereftalato de etileno) a base de 55% en peso de -- poli(tereftalato de etileno), 30% en peso de fibras de vidrio de un tipo de vidrio que contenía calcio, 10% en peso de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ y 5% en peso de carbonato de magnesio. Las muestras manifestaron ser autoextinguibles.

15 Una muestra de comparación a base de 60% en peso -- de poli(tereftalato de etileno), 30% en peso de fibras de vidrio y 10% en peso de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$, manifestó -- ciertamente ser ininflamable, pero no autoextinguible.

Ejemplo 8

20 Una cortina de hilo continuo de filamentos de poli(tereftalato de etileno) al 100%, se sumergió, a la -- temperatura ambiente, en un baño acuoso de 100 g/litro de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$, seguidamente se secó a 120°C y, finalmente, se calentó durante 60 segundos a 190°C.

25 La muestra se ensayó según DIN 53 906 y manifestó ser ininflamable.

Ejemplo 9

a) Preparación de $K_2[Zn(C_2O_4)_2]/K_4[Zn(C_2O_4)_3]$

30 La sal compleja se preparó según el método I descrito por D.P. Graddon en J. Inorg & Nucl. Chem. 1956, volumen 3, página 321.

1 b) Preparación de la suspensión glicólica de la sal compleja.

5 La sal compleja de grano grueso, obtenida según el procedimiento arriba descrito, se trituró primeramente en un molino de bolas y, seguidamente, se secó durante aproximadamente 6 horas a alrededor de 50 Torr y 130°C. Seguidamente, una parte en peso de la sal compleja finamente molida se dispersó mediante un agitador de gran velocidad, en 4 partes en peso de etilenglicol y se agi-
10 tó durante alrededor de 30 minutos. La suspensión obtenida de este modo, se sometió luego a una molienda fina, por ejemplo utilizando un molino de perlas. La dispersión previa debió ser agitada intensamente durante la molienda, para evitar una sedimentación. Por lo regular, bastan para ello alrededor de 10 minutos, en intervalos de una hora.

15 De manera discontinua, la suspensión, después de terminado el proceso de molienda, se filtra a través de un tamiz de 3.600 mallas/cm², para separar los cuerpos de molienda y, eventualmonte, los residuos de la abrasión del vidrio. Las perlas de vidrio pueden ser utilizadas de nuevo para otros procesos de molienda.

20 En un modo de trabajo continuo, la suspensión puede ser reunida inmediatamente y trasladada para su ulterior transformación. Durante la totalidad del curso del proceso hay que atender a que la suspensión permanezca lo más seca posible (humedad del aire), ya que la sal es moderadamente soluble en agua.

25 En un modo de trabajo continuo, la suspensión puede ser reunida inmediatamente y trasladada para su ulterior transformación. Durante la totalidad del curso del proceso hay que atender a que la suspensión permanezca lo más seca posible (humedad del aire), ya que la sal es moderadamente soluble en agua.
30 La suspensión de la sal compleja en glicol es estable durante varios días. Antes de su empleo deberá ser

1 agitada de nuevo fuertemente, por lo menos durante 10 minutos.

c) Condensación de poli(tereftalato de etileno) en presencia de la sal compleja.

5 Para la preparación de poli(tereftalato de etileno) ignifugado en una escala de 20 kg, se transesterifican primeramente 18 kg de tereftalato de dimetilo con 13,5 litros de etilenglicol y 150 partes por millón de acetato de zinc como catalizador. Después de terminado el desprendimiento de metanol (aproximadamente 1 hora y 56 minutos),
10 se añadieron al recipiente de transesterificación 2 kg de la sal compleja en forma de una suspensión al 20% en glicol, en el curso de 20 minutos. La temperatura en el recipiente de transesterificación ascendía en ese momento a alrededor de 210°C. Seguidamente, se separó por destilación el glicol en exceso desde el recipiente de transesterificación, con agitación, en un tiempo de alrededor de 70 minutos. El tiempo total de transesterificación asciende a 3 horas y 7 minutos.

20 Como catalizador de condensación sirvieron 200 partes por millón de trióxido de amonio, que se añadieron al producto de transesterificación a 250°C. La condensación se realizó a 280-284°C y estuvo terminada al cabo de alrededor de 95 minutos.

25 Seguidamente, se vació el autoclave con una corriente de nitrógeno a una presión de 4-5 atmósferas manométricas, en alrededor de 30 minutos.

Los siguientes datos se determinaron para el polímero:

30 Viscosidad en solución: 1,660 - 1,700

1 Viscosidad en fusión : 4800 - 6000 Poises
Punto de reblandecimiento: 263 - 264°C

El policondensado contenía 10% en peso de la sal - compleja.

5 d) Conformación.

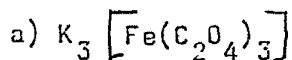
El policondensado obtenido se transformó de manera usual en recortes y se secó durante 24 horas, a 150°C y 50 Torr. Los recortes se hilaron a 296°C (temperatura de la hilera) para obtener un hilo continuo de filamentos con un título individual de 3,0 dtex y un título total de 150 dtex por cada 48 filamentos. El hilo continuo de filamentos se estiró en la relación de 1:4,2 y, seguidamente, se retorció. Los datos textiles del material obtenido, en lo que se refiere a estabilidad frente a la luz, solidez frente a la luz y viscosidad en solución, corresponden ampliamente a los del poli(tereftalato de etileno) usual, que puede obtenerse en las condiciones arriba indicadas, sin adición de un agente ignífugo.

15 e) Determinación del valor Δ LOI:

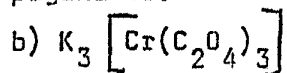
20 El valor LOI se determinó según ASTM-D 2863, con ayuda de un aparato de medición de la firma Stanton - Redcroft, Gran Bretaña, en calcetines de punto con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 400 g/m². Este ascendió a 5,0.

25 Ejemplos 10 a 16

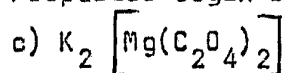
Para la preparación de poli(tereftalato de etileno) ininflamable se emplearon sales complejas de oxalato descritas con más detalle a continuación:



1 Preparada según D.P. Graddon, J. Inorg. & Nucl. Chem. 1956, volumen 3, 308-322, o Inorg. Synthesis, volumen I, página 36.

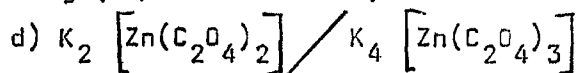


Preparado según D. P. Graddon, l. c.



10 Preparada según D.P. Graddon, J. Inorg. & Nucl. Chem. 1956, volumen 3, página 321, Método I.

38 g (0,206 moles) de oxalato potásico monohidratado se disolvieron en 50 cm³ de agua, la solución se calentó hasta ebullición y se mezcló con una solución de 20,3 g (0,1 moles) de cloruro de magnesio en 100 cm³ de agua. Se calentó todavía durante aproximadamente una hora. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el precipitado se filtró a través de un embudo de Buchner, se liberó de cloro por lavado con agua y, finalmente, se calentó en vacío a 150°C. El rendimiento ascendió a 20 g (72% de la teoría).

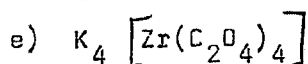


Preparada según D. P. Graddon, J. Inorg. & Nucl. Chem. 1956 volumen 3, página 321, método I.

25 Una solución de 57,5 g (0,2 moles) de sulfato de zinc heptahidratado en 200 cm³ de agua, se añadió, con agitación, a una solución caliente de 36,8 g (0,2 moles) de oxalato potásico monohidratado en 100 cm³ de agua. El oxalato de zinc formado se filtró en caliente a través de un embudo de Buchner y se lavó con agua fría. El

30

1 oxalato de zinc obtenido de este modo, se añadió seguida
mente a la solución hirviendo de 75 g (0,47 moles) de -
oxalato potásico monohidratado. La solución transparente
5 obtenida se hirvió durante alrededor de 30 minutos, se
diluyó con agua hasta aproximadamente 150 cm³, y se en-
frió. Por trituración mediante una varilla de vidrio, -
se separó un precipitado. Fue filtrado con succión, y -
secado en vacío, primeramente a 100°C y, finalmente, a
150°C. El rendimiento ascendió a 54 g (55% de la teoría).
10 La sustancia consiste en una mezcla de K₄ [Zn(C₂O₄)₃] y
K₂ [Zn(C₂O₄)₂] y tiene un punto de descomposición de -
395 a 430°C.



15 23,3 g (0,1 mol) de cloruro de zirconio se disol-
vieron en 150 cm³ de metanol. La solución se filtró y,
a la temperatura ambiente y con agitación, se añadió a
una solución de 20 g (0,22 moles) de ácido oxálico anhi-
dro en 100 cm³ de metanol. De este modo se separa un --
20 precipitado. La carga se dejó en reposo durante aproxi-
madamente 20 horas a la temperatura ambiente y, seguida-
mente, se filtró. El precipitado se lavó a fondo con me-
tanol, después se disolvió en 100 cm³ de agua, seguida-
mente se filtró y, finalmente, con agitación, se añadió
25 a una solución caliente de 40 g (0,24 moles) de oxalato
potásico monohidratado en 100 cm³ de agua. La mezcla se
filtró en caliente y, finalmente, se enfrió. El precipi-
tado que se separó de este modo, se filtró con succión,
se lavó con metanol y se secó en vacío a 150°C. El ren-
30 dimiento ascendió a 43 g (72% de la teoría).

1 f) KBa $[Al(C_2O_4)_3]$

5 40,8 g (0,1 moles) de $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ se disolvieron en 200 cm³ de agua caliente. La solución se enfrió hasta aproximadamente 30°C y, con agitación, se mezcló, gota a gota, con una solución de 22,4 g (0,1 moles) de cloruro de bario dihidratado. De este modo, se separó un precipitado. La carga se siguió agitando todavía durante alrededor de una hora y se dejó en reposo durante otras dos horas más. Finalmente, se separó el precipitado por filtración, se liberó de cloro por lavado con agua y se secó a 150°C. El rendimiento ascendió a 46,6 g (46,7% de la teoría).

10 g) Cs₃ $[Al(C_2O_4)_3]$

15 La sal compleja se preparó análogamente a la síntesis del complejo de trioxalato de rubidio y aluminio descrita en el Ejemplo 4. En contraposición con los ejemplos de realización precedentes, se añadió aquí 5 ó 10% en peso de la sal compleja al poliéster acabado, en el extrusor. El producto extruido se transformó ulteriormente en películas de poliéster de 2 mm de espesor. Los valores de Δ LOI obtenidos de este modo, se representan en la Tabla 1.

25

30

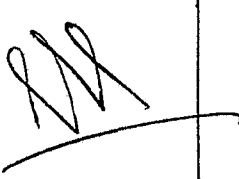
TABLA 1

Ejemplo Nº	Sal compleja	Cantidad de sal compleja, porcentaje en peso	Valor de LOI
10	$K_3\sqrt{Fe(C_2O_4)_3}$	10	5,1
11	$K_3\sqrt{Cr(C_2O_4)_3}$	10	6,3
12	$K_2\sqrt{Mg(C_2O_4)_3}$	10	5,9
13	$K_4\sqrt{Zn(C_2O_4)_3}$	10	5,0
14	$K_4\sqrt{Zr(C_2O_4)_4}$	10	5,2
15	$KBa\sqrt{Al(C_2O_4)_3}$	10	3,0
16	$CS_3\sqrt{Al(C_2O_4)_3}$	5	6,5

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de fibras de homopolíésteres o copolíésteres ininflamables y eventualmente autoextinguibles, obtenibles a partir de un policondensado de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos,



1 alicíclicos, aromáticos o aralifáticos, o de sus derivados
 formadores de ésteres, y uno o varios alcoholes alifáticos,
 alicíclicos, aromáticos o aralifáticos, divalentes o poli-
 5 valentes, o un bisfenol, así como un agente ignífugo y even-
 tualmente otros aditivos usuales, caracterizado porque se
 muele un complejo de oxalato en el alcohol polivalente nece-
 sario para la constitución del poliéster, se separan en am-
 plio grado las partículas que tienen un tamaño de más de 2
 um y se añade a las sustancias de partida a policondensar
 10 la suspensión restante del complejo de oxalato en cantida-
 des que corresponden a 5 hasta 40% en peso, referido al
 poliéster ininflamable o autoextinguible, se lleva a cabo
 la policondensación y se hila la masa que se puede obtener
 de este modo.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque el complejo de oxalato, contiene un
 anión complejo del tipo $[\bar{Z}(C_2O_4)_n]^{-e}$, en donde Z signifi-
 ca uno o varios átomos centrales, n significa el número de
 20 ligandos y $-e$ significa la carga negativa del anión comple-
 jo.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
 y 2ª, caracterizado porque el anión complejo contiene por
 lo menos uno de los átomos centrales Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf,
 Ce, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Sn,
 25 Pb y Sb.

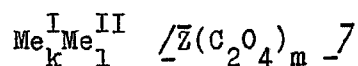
4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
 a 3ª, caracterizado porque el componente catiónico del comple-
 jo de oxalato contiene por lo menos uno de los iones Li,
 Na, K, Rb, Cs ó NH_4 , o uno de los iones mencionados, y Ba.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

14018



1 a 4ª, caracterizado porque el complejo de oxalato tiene la fórmula general



5 en la Me^{I} representa Li, Na, K, Rb, Cs o NH_4 , Me^{II} representa uno de los cationes antes mencionados ó Ba, y Z representa uno de los átomos centrales Mg, Ba, Zr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Sn, Cr y Sb, significando $k \approx 0, 1, 2, 3$ ó 4 $l \approx 0$ ó 1 y $m \approx 2, 3$ ó 4 .

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el poliéster es poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) o poli(tereftalato de butileno).

15 7ª.- Procedimiento para la preparación de fibras de homopolíésteres o copoliésteres ininflamables y eventualmente autoextinguibles.

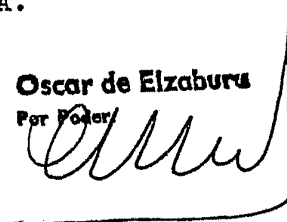
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16. ENE 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder



25

30
14018

JL