



19 ES 21 22 10 A1

NUMERO	459539
FECHA DE PRESENTACION	27 MAYO 1977

Case FE. 2250

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
23748 A/76	28 Mayo 1976	Italia
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9K	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS AUTOEXTINGUIBLES FRENTE AL FUEGO"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Guido Bertelli, Pierpaolo Roma, Renato Locatelli		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a composiciones autoextinguibles a base de polímeros o copolímeros olefínicos, tal como polipropileno, polietileno, copolímeros de etileno-propileno, gomas de EPDM y otros polímeros tal como poliestireno, resinas ABS, polietilen-tereftalato, polibutilen-tereftalato, policarbonatos y poliamidas.

10. Se conocen en el arte diversos procedimientos aptos para volver incombustibles los polímeros: estos procedimientos se basan, por lo general, en el empleo de compuestos metálicos, particularmente de antimonio, en combinación con compuestos halogenados térmicamente inestables, tal como, por ejemplo, ceras parafínicas cloradas.

15. Las combinaciones de compuesto metálico + compuesto halogenado proporcionan resultados satisfactorios con respecto a las propiedades de autoextinción que imparten a los polímeros, pero exhiben serios inconvenientes: fenómenos de corrosión en la maquinaria en donde se elaboran los materiales y fuerte generación de humos y gases tóxicos en caso de fuego. Además solo se obtienen niveles aceptables de fuerza autoextinguente con el empleo de elevadas concentraciones de estas combinaciones.

20. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible volver autoextinguentes los polímeros termoplásticos del tipo antes indicado mediante la adición de aditivos particulares que no producen los inconvenientes antes descritos.

25. Las composiciones de conformidad con este in-

vento comprenden, por 100 partes de polímero tal cual o conteniendo rellenos inertes y/o los aditivos usualmente utilizados en la técnica convencional:

5. (1) de 5 a 30 partes de un fosfato amónico, y
(2) de 3 a 20 partes de uno o mas compuestos conteniendo nitrógeno elegidos entre (a) aquellos que contienen los grupos C=O y/o C=S y NH insertados en una estructura cíclica; (b) aquellos que contienen el grupo $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ en donde n es un número entero que tiene un valor de por lo menos 1, y (c) los productos de reacción de los compuestos (a) y/o (b) con aldehidos.
- 10.

Entre los diversos fosfatos apropiados para estos fines los preferidos se encuentran los polifosfatos amónicos que tienen la fórmula general $(\text{NH}_4)_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$, en donde n es un número entero igual a 2 o superior; debiendo ser el peso molecular de los polifosfatos, de preferencia, suficientemente elevado para asegurar una baja solubilidad en agua.

15.

La composición de los polifosfatos que tienen la fórmula antes indicada, en donde n es un número suficientemente grande, es prácticamente la que corresponde a la fórmula de metafosfatos $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$.

20.

Un ejemplo de estos polifosfatos es el conocido con la marca "Albaplas AP 95" (producido y vendido por Benckiser Knapsack GmbH), que tiene la composición $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, en donde n tiene un valor superior a 50; otro ejemplo es el producto conocido bajo la marca Phos-Chek P/30 (Monsanto Chemical Co.) y que tiene una composición similar.

25.

Algunos ejemplos representativos de los compuestos del grupo (2) son: etilen-urea, etilen-tiourea, hidantoina, hexahidropirimidin-2-ona, piperacín-3,6-diona, ácido barbitúrico, ácido úrico, indigotina, Nylon 6 y Nylon 66.

Los compuestos del grupo (2) se utilizan, de preferencia, en forma de productos de reacción con un aldehído, en particular con formaldehído.

Estos productos de reacción ofrecen la ventaja de estar exentos de malos olores, así como de ser insolubles y más compatibles con los polímeros con los que se combinan. Estos se preparan con métodos conocidos.

Así pues, por ejemplo, para preparar el producto de reacción etilen-tiourea/ CH_2O se disuelve etilen-tiourea en agua en una cantidad de 50 g/litro, se acidifica hasta un valor pH de 2 adicionando un ácido diluido (por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico), se calienta a 90°C y se instila en la solución de etilen-tiourea una solución acuosa de formaldehído al 37% en peso, se mantiene a 90°C y bajo intensa agitación hasta obtener una relación molar CH_2O /etilen-tiourea igual a 2. El precipitado resultante, en forma de un polvo muy fino, se filtra, se lava con agua y se seca.

Para preparar el producto de reacción de hexahidropirimidin-2-ona/ CH_2O , se introducen en el matraz de un evaporador giratorio hexahidropirimidin-2-ona y una solución acuosa de formaldehído al 37% en peso en relaciones tales que se obtenga una relación molar CH_2O /hexahidropirimidin-2-ona igual a 2, se acidifica tal como se

5. indicado anteriormente hasta un pH = 2 y se calienta en un baño de aceite mantenido a 120°C hasta la completa evaporación del agua presente a una presión inferior a la presión atmosférica y en flujo de nitrógeno. A continuación se eleva la temperatura del baño hasta 180°C hasta la completa separación del agua de reacción, se moltura el producto seco obtenido hasta un polvo de fino grano y se lava con agua hasta que desaparece la acidez.
10. Las composiciones de conformidad con el presente invento pueden prepararse siguiendo métodos convencionales: por ejemplo, se mezcla el polímero y los aditivos anti-fuego en una mezcladora de paletas de tipo Banbury a la temperatura de plastificación del polímero. Luego se extruye la mezcla resultante en una estrusora del tipo
15. DOICI (diámetro del tornillo = 20 mm; relación de longitud/diámetro del tornillo = 23; velocidad del tornillo = 20 r.p.m.) a la temperatura mas apropiada para obtener un producto granulado, variando dicha temperatura como función del polímero.
20. Para determinar las propiedades de autoextinción de las composiciones poliméricas que constituyen el objeto de este invento se opera, generalmente, como sigue:
25. Se moldea el producto granular para formar láminas de 3 mm de espesor por medio de una pequeña prensa del tipo CARVER, operando durante 7 minutos a una presión de 40 kg/cm² y a una temperatura apropiada, que puede variar de polímero a polímero.
- El nivel de la fuerza autoextinguente se deter-

5. mina sobre las láminas así preparadas midiendo (según la norma ASTM D-2863) el índice de oxígeno, que expresa el porcentaje mínimo de O_2 en una mezcla O_2/N_2 , requerida por la muestra para arder de forma continua, o aplicando las normas UL-94 (publicadas por "Underwriters Laboratories" - USA), que proporcionan una evaluación del grado de autoextinción de los materiales plásticos.

10. Las normas UL-94 proporcionan diversas condiciones de prueba mas o menos severas y permiten clasificar la muestra a distintos niveles de autoextinción.

En las pruebas expuestas en las Tablas I y II se ha adoptado la Prueba de Quemado Vertical, que permite clasificar el material a los niveles decrecientes 94V-0, 94V-1 y 94V-2.

15. Cada prueba se efectua sobre un grupo de 5 muestras que pueden tener un espesor de 1/4", 1/8" o 1/16".

20. A la muestra, mantenida en posición vertical por medio de un soporte apropiado, se le aplica una llama en su extremo inferior y se efectuan dos intentos de encendido (en los dos extremos de la muestra), cada uno con una duración de 10 segundos.

Los tres niveles de autoextinción antes indicados pueden definirse brevemente como sigue:

25. 94V-0 Ninguna muestra arde durante mas de 10 segundos después de cada aplicación de la llama ni deja caer partículas encendidas. Además, el tiempo total de la combustión no excede de 50 segundos para los 10 intentos efectuados sobre el grupo de 5 muestras.

TABLA I (Continuación)

Composiciones autoextinguibles a base de polipropileno

Ingredientes	Partes en peso							
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Indice de oxígeno UL-94 (1/8")	28 -	27 -	32,5 -	29,5 -	27 -	27 -	32 V-0	28,5 V-0

TABLA I (Continuación)

Composiciones autoextinguibles a base de polipropileno

	Partes en peso							
	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	
Polipropileno	75	70	75	73	73	75	70	
Albaplas AP 95 (polifosfato amónico)	15	18	17	17	20	17	15	
Hexahidropirimi- din-2-ona	-	-	-	-	-	-	-	
Hidantoína	-	-	-	-	-	-	-	
Hexahidropirimi- din-2-ona/formal- dehído	-	-	-	-	-	-	-	
Nylon 6, molturado	-	-	-	-	-	-	10	
Nylon 66, molturado	-	-	-	-	-	-	-	
Etilen-tiourea/form- aldehído	-	-	-	-	-	-	-	
Etilen-tiourea	10	12	-	-	-	-	-	
Etilenurea/formal- dehído	-	-	8	10	7	8	5	
Indice de oxígeno UL-94 (1/8")	28 V-0	31 V-0	32,5 V-0	33,5 V-0	30,5 V-0	33,5 V-0	35 V-0	

TABLA II

Composiciones autoextinguibles a base de polietileno o poliestireno o resina ABS o poliamida o mezcla de polipropileno/goma EPDM

Ingredientes	Parte en peso							
	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
Polietileno	65	-	-	-	75	-	-	-
Poliestireno	-	65	-	-	-	-	-	75
Resina ABS	-	-	65	-	-	-	75	-
Poliamida de caprolactama	-	-	-	80	-	-	-	-
Mezcla de polipropileno/goma EPDM	-	-	-	-	-	75	-	-
Albaplas AP 95 (polifosfato amónico)	20	20	20	15	17	17	17	17
Etilen-tiourea	15	15	15	-	-	-	-	-
Hexahidropirimidin-2-ona/formaldehido	-	-	-	5	-	-	-	-
Etilenurea/formaldehido	-	-	-	-	8	8	8	8
Indice de oxígeno UL-94 (1/8")	28 V-0	27 V-0	28,5 V-0	27,5 V-0	27,5 V-0	26,5 V-0	28,5 V-0	32 V-0

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente italiana nº 23748 A/76 del 28 de Mayo de 1976.

5.

1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas autoextinguibles frente al fuego, caracterizado esencialmente porque en su realización comprende combinar 100 partes en peso del polímero, tal cual o conteniendo rellenos inertes y/u otros aditivos, con

10.

5 a 30 partes en peso de un fosfato amónico, y 3 a 20 partes en peso de uno o más compuestos conteniendo nitrógeno elegidos entre (a) aquellos que contienen los grupos $>C=O$ y/o $>C=S$ y $>NH$ insertos en una estructura cíclica, (b) aquellos que contienen el grupo $-CO-NH-(CH_2)_n-$ en donde n es un número entero que tiene un valor de por lo menos 1, y (c) los productos resultantes de reacción de los compuestos (a) y/o (b) con aldehidos.

15.

20.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente se selecciona en calidad de fosfato amónico, un polifosfato que tiene la composición $(NH_4PO_3)_n$, en donde n es superior a 50.

25.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se selecciona preferentemente etilen-tiourea, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

4. Procedimiento, de conformidad con la reivin-

dicación 1, caracterizado en que para su realización se selecciona, también preferentemente hexahidropirimidin-2-ona, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

5. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque del mismo modo preferente se selecciona para su realización hidantoína, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

10. 6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también preferentemente elige Nylon 6, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también se prefiere Nylon 66 en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

15. 8. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se elige preferentemente un producto de reacción de etilenurea/formaldehído, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

20. 9. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo preferente se elige un producto de reacción de etilenurea/formaldehído, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.

25. 10. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también preferentemente se elige un producto de reacción de hexahidropirimidin-2-ona/formaldehído, en calidad de un compuesto que contiene nitrógeno.



11. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en su realización por seleccionarse como polímero el polipropileno.
12. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo se elige como polímero el polietileno.
13. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también se selecciona como polímero el poliestireno.
14. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que también se elige como polímero una resina del tipo ABS.
15. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo se elige como polímero una poliamida.
16. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque también en su realización se selecciona como polímero una mezcla de polipropileno/goma EPDM.
17. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas autoextinguibles frente al fuego.
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.



Madrid, a 27 Mayo 1977

p. a.

~~JAIME ISERN~~
p. p.

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~

JF