

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18	ES	11	462309	19	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			13-9-77		

CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
27198 A/76	15-9-76	Italia
25902 A/77	20-7-77	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA COMPOSICION POLIMERA AUTOEXTINGUIBLE"		
71 SOLICITANTE (ES)		
SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa s.p.a. (Case(039+061)E (Clients'F162+162bis)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
18, Via Montebello, Milan, Italia		
72 INVENTOR (ES)		
Aldemaro Ciaperoni y Antonio Cucinella		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 66.451)

La presente invención se refiere a una nueva composición basada en un polímero natural, artificial y/o sintético, que tiene propiedades autoextinguibles. En la descripción de la presente invención, "polímero sintético" significa en particular una poliamida, una copoliamida, un poliéster, o un copoliéster; "polímero artificial" significa en particular materiales de celulosa regenerada, y "polímero natural" significa en particular algodón.

La presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para hacer que una composición basada en dicho polímero o polímeros, se vuelva autoextinguible, por adición de un aditivo autoextinguible particular, el cual se especificará mejor más adelante en esta memoria, al polímero propiamente dicho, o bien, en el caso de polímeros sintéticos, dicho aditivo puede añadirse durante la polimerización o antes de su transformación en materiales conformados. Otros objetos de la presente invención se indicarán más adelante en esta memoria.

Se conoce desde hace muchos años que los polímeros de origen natural, artificial o sintético constituyen un peligro debido a su inflamabilidad. Este peligro se intensifica particularmente en el caso de los materiales textiles, que contribuyen a un alto porcentaje de accidentes debidos a la ignición de ropas o productos textiles para mobiliario. Los materiales textiles en relación con los cuales el problema de la inflamabilidad se siente particularmente, son los derivados de fibras celulósicas (rayón y/o algodón), fibras sintéticas (tales como, p.ej. poliéster, poliamida) y también mezclas de fibras celulósicas con sintéticas.

En general, con objeto de hacer que un producto se vuelva autoextinguible, existen principalmente las técnicas siguientes:

- (1) utilizar en la polimerización comonomeros que tienen propiedades autoextinguibles; y/o
- (2) añadir sustancias que tienen propiedades autoextinguibles a los polimeros por medio de operaciones de extrusión en un extrusor; y/o
- (3) aplicar acabados que contienen sustancias autoextinguibles a los productos manufacturados, p.ej., telas, películas, cortinas, etc.

Para que pueda ser satisfactorio uno de los métodos (1) ó (2), es necesario que los agentes autoextinguibles empleados no produzcan ni favorezcan reacciones de degradación u otras reacciones perjudiciales durante la polimerización o en el momento en que se añadan aquéllos. Por ejemplo, en el caso de las poliamidas, se ha comprobado que algunos tipos de productos que imparten propiedades autoextinguibles y que se utilizan satisfactoriamente para otras clases de polimeros, tales como el poli(tereftalato de etileno), son inadecuados. Entre éstos se pueden citar los compuestos halogenados, en particular los compuestos orgánicos bromados o clorados, los cuales en el caso de las poliamidas causan una intensa degradación del polímero sin retardar de modo importante la propágación de la llama.

Asimismo, ciertos aditivos fosforados, que son notablemente autoextinguibles, especialmente en presencia de sustancias que contienen nitrógeno, ejercen su actividad autoextinguible sobre las poliamidas sólo cuando aquéllos se añaden en cantidades tan altas que afecten negati-

vamente a las características peculiares del polímero, tales como la hilabilidad, las propiedades mecánicas, el color, etc.

Finalmente, ciertas sustancias que contienen nitrógeno y azufre, tales como la tiourea, el sulfamato amónico, los tiocianatos, no son adecuadas para las poliamidas cuando se emplean como comonomeros o se añaden por mezclado de las mismas con el polímero en estado de fusión, ya que aquéllas favorecen la degradación de la viscosidad y la alteración del color del polímero. Por esta razón, tales productos o los polímeros derivados de ellos (urea, tiourea con formaldehído y/o con melamina) se emplean como componentes autoextinguibles solamente de acuerdo con el método (3), para productos manufacturados textiles poliamídicos. La melamina, que confiere a la poliamida un cierto grado de propiedades de retardo de la llama, tiene la desventaja de que no es soluble en policapronamida ni siquiera a una concentración de 0,5%. En realidad, el requisito de la homogeneidad del agente retardante de la llama en el polímero es fundamental si se desea que el polímero sea utilizado como fibra.

Por esta razón, es natural que cuando no pueden utilizarse el método (1) ó el método (2) para impartir propiedades de resistencia a la llama, se haga necesario recurrir al método (3), el cual consiste en la aplicación de acabados autoextinguibles. Tal método es, además, el único utilizable para impartir propiedades autoextinguibles a ciertos productos de origen celulósico, tales como los productos de algodón.

Es sabido también que las mezclas de fibras de

origen celulósico con fibras termoplásticas (fibras poliéster, fibras poliamídicas) no son autoextinguibles ni aun si uno de los componentes de la fibra ha sido tratado con un aditivo autoextinguible. Por consiguiente, para tales mezclas es ventajoso efectuar tratamientos de acabado con aditivos que son efectivos para impartir propiedades autoextinguibles tanto a la fibra celulósica como a la fibra termoplástica. En estos casos, sin embargo, la elección del aditivo o aditivos es una elección difícil debido a que su actividad, entendida como la capacidad para impartir propiedades autoextinguibles, no es la misma para materiales diferentes.

Una solución adecuada para hacer que un polímero sintético (basado en una poliamida o en un poliéster) se vuelva autoextinguible, cuando se desea emplear aditivos autoextinguibles que se añaden al polímero fundido, consiste en encontrar sustancias que no causen una termo degradación indeseable del polímero y que no interfieran negativamente con su color y/o con sus características químico-físicas y mecánicas. Debido a los muchos factores negativos que se han mencionado anteriormente en esta memoria, la producción de polímeros retardantes de la llama o autoextinguibles de las clases mencionadas (poliamidas y/o poliésteres) por adición de compuestos autoextinguibles al polímero fundido y/o por copolimerización con monómeros autoextinguibles, ha seguido siendo hasta ahora un problema.

La Solicitante ha encontrado ahora sorprendentemente un aditivo que es particularmente efectivo en lo que respecta a la combustión de dichos polímeros; este

producto no da lugar a reacciones de termodegradación y/o a alteraciones irreversibles del polímero al que se añade bien sea durante la adición en un extrusor o durante el termoformado, o incluso durante la polimerización (en el caso de polímeros sintéticos). Dicho aditivo está constituido por uno o más productos derivados de la transformación de la melamina, preferiblemente en presencia de agua, en un medio ácido; dicha acidez puede estar constituida por ácidos y/o anhídridos inorgánicos o por ácidos y/o los correspondientes anhídridos orgánicos, o incluso por mezclas de compuestos orgánicos y/o inorgánicos que tienen un carácter ácido.

Un objeto de la presente invención son, por consiguiente, composiciones basadas en un polímero sintético, en particular una poliamida, una copoliamida, un poliéster, o un copoliéster, un polímero artificial, en particular materiales de celulosa regenerada, o un polímero natural tal como el algodón, que tienen propiedades autoextinguibles, caracterizadas por el hecho de que aquéllas contienen como aditivo autoextinguible uno o más productos (A) derivados de la transformación de la melamina, preferiblemente en presencia de agua, y de al menos un compuesto que tiene un carácter ácido seleccionado de entre el grupo que comprende un ácido orgánico, un anhídrido de un ácido orgánico y un ácido inorgánico, donde en el caso de que se trate de poliamidas, dicho producto (A) puede modificarse adicionalmente con caprolactama.

Debe entenderse también que es posible emplear como medio ácido, de acuerdo con la invención, una mezcla constituida por uno o más ácidos orgánicos y/o inorgánicos

en presencia o en ausencia de uno o más anhídridos orgánicos, siendo posible cualquier combinación entre ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y/o anhídridos orgánicos.

Como ácido orgánico, se emplean preferiblemente los ácidos fórmico, acético o butírico; como anhídrido de un ácido orgánico, se emplean preferiblemente los anhídridos acético, propiónico, butírico o ftálico; y como ácido inorgánico, se emplean preferiblemente los ácidos sulfúrico o fosfórico.

El producto (A) puede añadirse, en el caso de los polímeros sintéticos, por ejemplo:

- (1) por adición durante la polimerización a monómeros que forman poliamidas y/o copoliamidas, poliésteres y/o copoliésteres;
- (2) por adición en un extrusor durante la operación de extrusión; los gránulos que contienen el aditivo pueden utilizarse para obtener cuerpos moldeados o pueden utilizarse para hilado en fusión con objeto de obtener fibras y, por consiguiente, productos textiles manufacturados, que sean autoextinguibles;
- (3) por aplicación de acabados constituidos esencialmente por una suspensión acuosa y que contienen un aglutinante capaz de fijar el producto (A) sobre el tejido en caliente.

En el caso de materiales de celulosa regenerada, tales como el rayón, el producto (A) puede añadirse directamente a la viscosa y precipitarse subsiguientemente en el baño de coagulación (por lo que el producto (A) queda incorporado en el material celulósico) o bien puede aplicarse por una operación de acabado al tejido celulósico.

co, análogamente a lo que se ha descrito para los polímeros sintéticos en (3).

Además, en el caso de los tejidos constituidos bien sea por mezclas poliéster/algodón, con distintos porcentajes de algodón, o en el caso del algodón exclusivamente, dichos tejidos pueden convertirse en autoextinguibles con una operación de acabado adecuada como se ha descrito previamente en (3) para los polímeros sintéticos.

El producto (A) interviene preferiblemente en la composición del polímero en cantidades de 0,5% a 30% inclusive, más preferiblemente de 2% a 15% inclusive; expresándose dichos porcentajes en peso con respecto al peso del polímero.

En la preparación del aditivo autoextinguible (producto A), la relación molar de melamina a anhídrido y/o a ácido puede variar ampliamente; de todos modos, se prefiere operar con relaciones de 4 a 0,1, preferiblemente de 2 a 0,5.

De acuerdo con la presente invención, la transformación de la melamina en un medio acuoso-ácido puede llevarse a cabo en condiciones conocidas en la técnica para este tipo de reacción. La temperatura puede variar desde 100°C a más de 300°C, con la condición de que el recipiente de reacción sea capaz de soportar la presión autógena. Preferiblemente, con objeto de aprovechar una velocidad de reacción apreciable, la temperatura debería encontrarse por encima de un límite inferior de al menos 130°C, o incluso mejor, debería estar comprendida entre 150°C y 180°C.

El producto (A), que tiene propiedades autoex

tinguibles, obtenido por la presente invención, está constituido por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. En particular, el contenido de carbono está comprendido dentro del intervalo de 25-60%, el contenido de nitrógeno está comprendido entre 3% y 60%, siendo el resto hidrógeno y oxígeno, y siendo el contenido de carbono la mayoría de las veces de 25 a 33%.

El aditivo (A) es un producto que ha mostrado una versatilidad considerable, dado que el mismo es efectivo tanto para materiales polímeros sintéticos, en particular para aquéllos que tienen grupos funcionales amídicos (p.ej. policaprolactama y poli(adipato de hexametilendiamina), como para materiales celulósicos (algodón y rayón), y/o para mezclas textiles rayón-poliéster ó algodón-poliéster. Algunas veces los aditivos empleados en la técnica, que imparten propiedades autoextinguibles a los tejidos celulósicos, no son igualmente efectivos para los materiales obtenidos a partir de fibras sintéticas, o el aditivo propiamente dicho tiene una estructura química y una estabilidad térmica tales que el mismo tiene que emplearse únicamente en acabados.

Por el contrario, el aditivo de la presente invención está dotado de otras ventajas, además de impartir propiedades autoextinguibles. En particular, dicho aditivo exhibe las propiedades siguientes:

a) es sólo ligeramente soluble en agua en caliente (solubilidad menor que 1 g/l), por lo que los productos manufacturados que contienen el producto (A) pueden mantener sus propiedades autoextinguibles incluso después de permanecer en contacto con el agua;

- b) tiene temperaturas de fusión y/o de degradación muy altas (superiores a 300°C), y por esta razón está dotado de una estabilidad térmica considerable en las condiciones normales de extrusión, moldeo, polimerización, e hilado de los materiales para los que se destina;
- c) se dispersa homogéneamente en las poliamidas hasta concentraciones sustanciales, p.ej. mayores que 10% en peso con respecto a la poliamida.

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de las composiciones basadas en polímeros sintéticos, artificiales o naturales, que tienen propiedades autoextinguibles. Dicho procedimiento se caracteriza por el hecho de que el producto (A) se añade en una cantidad comprendida entre 0,5% y 30%, preferiblemente entre 2% y 15%, inclusive (en peso), al polímero, o bien, en la etapa de polimerización, a los monómeros de los cuales deriva el polímero. Más particularmente, dicho producto (A) puede, por ejemplo, añadirse al polímero y mezclarse con el mismo en un extrusor en la operación de extrusión o por aplicación de un acabado constituido esencialmente por una suspensión acuosa y que contiene un aglutinante capaz de fijar el producto (A) sobre el tejido en caliente, o incluso puede añadirse a la masa fundida con agitación durante la polimerización del monómero o monómeros que forman los polímeros sintéticos tales como poliamidas, copoliamidas, poliésteres y copoliésteres.

Las composiciones polímeras autoextinguibles que son un objeto de la presente invención, son particularmente adecuadas para uso como fibras textiles (con inclusión de los productos textiles no tejidos), películas, y produc

tos manufacturados extruidos o formados de cualquier otro modo. Tales fibras, películas, productos manufacturados, etc, que contienen el aditivo (producto A) de acuerdo con la invención, son también un objeto de la presente invención.

Otros compuestos que se pueden añadir opcionalmente junto con el producto (A), son productos que se sabe son efectivos contra las degradaciones termo-oxidantes y que por consiguiente son efectivos para mantener el color blanco de los polímeros, en particular en el caso de las poliamidas. Puede añadirse también un extendedor de cadena, tal como carbonato de difenilo, en cantidades de hasta 0,5% en peso con respecto a la poliamida; este producto es efectivo contra cualquier posible disminución de la viscosidad debida al componente retardador de la llama, cuando éste se añade en cantidades elevadas, p.ej. mayores que 10% en peso con respecto a la poliamida.

Los ensayos que se han realizado para determinar la efectividad del producto (A) para impartir propiedades autoextinguibles, de acuerdo con la invención, se conocen por las denominaciones DOC FF 3-71 (norma para pijamas de noche para niños, tallas 0-6); índice de oxígeno (I.O.I.) que indica la concentración mínima de oxígeno necesaria para la combustión; U.L. (Underwriter's Laboratory), boletín 94; ISO-TC 92 DOC 382 del "Panel Radiante" (empleado generalmente para revestimientos de paredes, techos, suelos y alfombras).

Finalmente, un ensayo empírico pero altamente significativo que permite evaluar el grado de las propiedades autoextinguibles con cantidades pequeñas del polímero

termoplástico (p.ej. poliamidas), consiste en determinar el número de igniciones requeridas para la combustión completa de un bramante constituido por una pluralidad de monofilamentos de una longitud dada, como se describirá en los ejemplos que siguen.

Los ejemplos siguientes ilustran pero no limitan la presente invención. Los ejemplos 1, 2, 15, 17, 21, 23, 24 y 25 se refieren a la preparación de un producto (A) de acuerdo con la invención, mientras que los ejemplos restantes se refieren a la preparación de las composiciones basadas en los compuestos polímeros autoextinguibles y a los ensayos de inflamabilidad relativos a las mismas.

Todas las partes se expresan en peso, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Preparación de un producto (A) autoextinguible, obtenido por la reacción en medio acuoso entre la melamina y el anhídrido acético en cantidades equimoleculares.

189,2 partes de melamina y 153,1 partes de anhídrido acético se suspenden en 1500 partes de agua en un reactor adecuado provisto de agitador; la suspensión se calienta a 175°C en una atmósfera de nitrógeno. Se continúa el calentamiento durante 20 horas a dicha temperatura; la presión se eleva a 8-9 atmósferas. Se filtra el producto y se lava dos veces con 2000 partes de agua calentada a 90°C, con lo que se obtienen 113 partes de un producto (A) de color blanco.

Sobre el producto (A) así obtenido, se realizan las determinaciones siguientes:

Punto de fusión, superior a 320°C;
solubilidad en agua, 0,4 g/litro a 20°C;
análisis elemental: C = 27,4%, H = 3,5%, N = 49,1%;
peso equivalente determinado por valoración con hidróxido de sodio, 156,5;
peso equivalente determinado por valoración con ácido perclórico en ácido acético, 132,2.

El espectro infrarrojo muestra absorciones principales a 3470 cm^{-1} , 2720-2690 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 540 cm^{-1} y 440 cm^{-1} .

EJEMPLO 2

Preparación de un producto autoextinguible (A) modificado, obtenido por la reacción en medio acuoso entre melamina y anhídrido acético en cantidades equimoleculares.

189,2 partes de melamina, 153,1 partes de anhídrido acético, 12,73 partes de caprolactama y 1500 partes de agua se añaden unas a otras en el reactor utilizado en el Ejemplo 1.

Las operaciones se realizan del mismo modo que en el Ejemplo anterior. Se obtienen 117 partes de producto (A) modificado, después del lavado.

Sobre el producto (A) modificado se realizan las determinaciones siguientes:

Punto de fusión, superior a 320°C;
solubilidad en agua, 0,28 g/litro a 20°C;
análisis elemental: C = 28,3%, H = 3,5%, N = 49,0%;
peso equivalente determinado con hidróxido de sodio, 123,3;
peso equivalente determinado por valoración con ácido per

clórico en ácido acético 133,9.

El espectro infrarrojo muestra absorciones principales a 3460 cm^{-1} , $2720\text{--}2690\text{ cm}^{-1}$, 1730 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , y 440 cm^{-1} .

EJEMPLO 3

Moldeo de poliamida-6 (policapronamida) autoextinguible, y ensayo de inflamabilidad relativo a la misma.

6 partes de producto (A) modificado, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2, se mezclaron y se extruyeron en un extrusor Creusot-Loire con 94 partes de poliamida-6 (viscosidad relativa 2,67, medida a 20°C a una concentración de $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ de ácido sulfúrico del 96%) a 255°C . El polímero que contenía el aditivo se moldeó en una máquina de extrusión Negri y Bossi (tipo V 7-9 F.A.) en las condiciones siguientes: presión, $100\text{ kg}/\text{cm}^2$, duración de la inyección 2 segundos, temperatura de los moldes 20°C ; las piezas obtenidas después del moldeo se someten al ensayo U.I. 94.

Las piezas con espesores de 6,35, 3,18, y 1,59 mm se clasifican en la clase SE-0. Tal clasificación significa que las piezas son autoextinguibles y no gotean.

EJEMPLO 4

Preparación e hilado-estirado de una composición basada en poliamida-6 (policapronamida autoextinguible, y ensayo de inflamabilidad relativo a la misma.

6,3 partes de producto (A) modificado (obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2) y 93,6 partes de gránulos de poliamida-6 (viscosidad relativa 2,67, medida como en el

Ejemplo anterior) se extruyeron en un extrusor Creusot-Loire. La temperatura del cabezal del extrusor es 245°C.

El polímero que contiene el aditivo (viscosidad relativa 2,56) se hila a un número de hilo de 40/10 denier en las condiciones siguientes:

temperatura de la hilera: 265°C;

relación de estirado: 3,08.

La fibra tiene una tenacidad de 3,4 g/denier y un alargamiento de 31,6%. De dicho hilo se ha obtenido un bramante de 50 cm de longitud, compuesto de 300 monofilamentos; este bramante se somete a un ensayo empírico pero significativo para evaluar el efecto autoextinguible. El ensayo consiste en determinar el número de igniciones necesarias para la combustión completa del bramante.

Se requiere una media de 23 igniciones para la muestra que contiene el aditivo autoextinguible, mientras que un bramante idéntico fabricado a partir de poliamida-6 sin ningún aditivo requiere una media de 4 igniciones para quemarse por completo.

EJEMPLO 5

Hilado y voluminización del hilo de poliamida-6 (polipronamida) autoextinguible y ensayo de inflamabilidad realizado sobre una alfombra fabricada a partir de dicho hilo.

7,1 partes de producto (A) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 y 92,9 partes de poliamida-6 (viscosidad relativa 2,67) se extruyeron en un extrusor Creusot-Loire.

El polímero que contenía el aditivo, así obtenido (viscosidad relativa 2,52), se hila continuamente a

un número de hilo de 15 denier por filamento (la temperatura del cabezal es 257°C). El hilo se estira y voluminiza a continuación; después de ello se fabrica una alfombra del tipo "bucle" a partir de dicho hilo sobre una base primaria de tela de polipropileno no tejida.

La alfombra muestra se somete al ensayo ISO-TC 92 DOC 382, según el cual se clasifica en la clase 1.

Una alfombra similar, que sin embargo se ha obtenido utilizando poliamida-6 normal, se clasifica en la clase 2 de acuerdo con el mismo ensayo; es decir, que su comportamiento frente a la llama es inferior.

EJEMPLO 6

Preparación de una composición autoextinguible basada en poliamida-6,6 [poli(adipato de hexametildiamina)] y ensayo de inflamabilidad relativo a aquélla.

8 partes de producto (A) autoextinguible modificado (obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2) y 92 partes de poliamida-6,6 (viscosidad relativa 2,70) se funden a 290°C en corriente de nitrógeno en un recipiente de vidrio provisto de agitador.

El polímero que contiene el aditivo se ha hilado, y se ha preparado un bramante de 50 cm de longitud constituido por 7 monofilamentos.

El ensayo consiste en determinar el número de igniciones necesarias para la combustión completa del bramante. El bramante antes citado requirió como promedio 21 igniciones, mientras que un bramante similar fabricado a partir de poliamida-6,6 sin el aditivo ha requerido 2 igniciones como promedio para quemarse completamente.

EJEMPLOS 7-8

Tratamiento de un tejido celulósico con una composición autoextinguible que contiene el producto (A) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.

19,5 partes de dicho producto (A), finamente dividido (tamaño de partícula: 1-5 micras) se suspenden en una solución que contiene 6,5 partes de trimetilolmelamina (TMM), 1,6 partes de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 800 (PEG-800), 0,065 partes de cloruro de zinc y 0,015 partes de un emulsificador en 72 partes de agua acidificada a un pH de 2,5 con ácido fosfórico.

Un tejido de fibra celulósica vendido bajo la marca comercial "Koplon", de la Snia Viscosa Company, que tiene un peso de 130 g/m², se trata por inmersión en la suspensión que tiene la composición antes indicada.

Después del secado, se encuentra un aumento de peso de 25,7%. El índice de oxígeno (L.O.I.) del producto así tratado es 29,2%, mientras que una muestra del mismo tejido celulósico tratado con la misma composición de acabado que, sin embargo, no contiene el producto (A), ha exhibido un índice de oxígeno de 19%.

Una segunda muestra de tejido de "Koplon" tratada del mismo modo y con la misma suspensión de acabado que contiene el producto (A), se mantiene en una estufa con circulación de aire a 160°C durante 4 minutos. Después de secar hasta peso constante, se encontró que el aumento de peso era 30,6%; el índice de oxígeno (L.O.I.) es 31,9%.

EJEMPLOS 9-10

Tratamiento de tejidos celulósicos con una composición

autoextinguible, seguido por exposición a una corriente de amoníaco.

Una muestra de un tejido de fibra celulósica "Koplon" (Snia Viscosa) se trata del mismo modo que se ha descrito en el Ejemplo 7 y con la misma composición de acabado autoextinguible en suspensión acuosa, indicada en el Ejemplo 7.

Después de dicho tratamiento, la muestra, colocada en un recipiente adecuado, se pone en contacto homogéneamente con una corriente de amoníaco gaseoso a 70°C durante 60 minutos. Después de desgasificar, el tejido se seca en una estufa durante 12 horas a 105°C bajo un vacío parcial. Se ha calculado que el aumento de peso es 31 %, y el índice de oxígeno (L.O.I.) es 32%.

La misma muestra de tejido, tratada durante 45 minutos con agua a 60°C y con una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 0,5%, pierde 6% del aditivo. Por consiguiente, el aumento en composición autoextinguible con respecto al peso inicial ha sido 26%; el índice de oxígeno correspondiente es 27%.

El ejemplo que se acaba de describir se repite sobre un tejido de algodón (peso 91 g/m²); el aumento de peso fue 23%, y el índice de oxígeno 28,1%. El mismo tejido de algodón sin tratar tiene un L.O.I. de 18,5%.

EJEMPLOS 11-12

Tratamiento de tejidos celulósicos con una composición de acabado autoextinguible que contiene, además del producto (A), también un derivado de fósforo (V).

La composición autoextinguible está constituida

por 13,8 partes del producto (A) del Ejemplo 1, 4,6 partes de TMM, 7,9 partes de poli(fosfato de sodio), 1,2 partes de PEG-800, 0,05 partes de cloruro de zinc y 0,011 partes de emulsificador en 72 partes de agua. Una muestra de tejido de "Koplon" tratada con dicha composición, después de mantenerla a 160°C durante 4 minutos y después de un secado consecutivo a 105°C bajo un vacío parcial, exhibe un aumento de peso de 28,3%; el índice de oxígeno es 35%. Cinco muestras de ensayo procedentes de dicha muestra de tejido cumplen la norma fijada por DOC FF 3-71. Una muestra del mismo tejido tratada análogamente con la misma composición de acabado excepto que ésta no contiene el producto (A), ha dado un índice de oxígeno de 21%. Las piezas de ensayo procedentes de esta muestra no cumplen la norma fijada por DOC FF 3-71.

Análogamente, una muestra de algodón, tratada también con dicha composición autoextinguible que contiene el producto (A), exhibe un aumento de peso de 31% y su índice de oxígeno es 32,7%. En este caso se cumple también la norma fijada por el ensayo DOC FF 3-71.

EJEMPLOS 13-14

Tratamiento de un tejido de poliéster, mezclado también con fibra celulósica, con la composición autoextinguible.

Un tejido fabricado a partir de fibra poliéster se trata con la misma composición autoextinguible y de la misma manera que se ha indicado en el Ejemplo 7.

Después de secar, el aumento de peso fue 26,8%, y el índice de oxígeno es 29,7%. Una muestra del mismo tejido, tratada con la misma composición de acabado excepto

que ésta no contiene el producto (A), ha dado un índice de oxígeno de 23%.

Un tejido obtenido a partir de una mezcla constituida por 65 partes de fibra poliéster y 35 partes de "Koplon", se ha sometido al mismo tratamiento con la composición autoextinguible que contiene el producto (A), indicada en el Ejemplo 7. Después de secar, el aumento de peso fue 29,8%; el índice de oxígeno fue 31,1%.

Una muestra del mismo tejido tratado con la misma composición excepto que ésta no contiene el producto (A), ha dado un índice de oxígeno de 22%.

EJEMPLO 15

Preparación del producto (A) en presencia de un ácido inorgánico, en particular ácido fosfórico.

168,2 partes de melamina y 130,7 partes de ácido ortofosfórico se añaden a 100 partes de agua en un reactor adecuado provisto de agitador. Después de expulsar el aire por lavado con nitrógeno, la masa se calienta a 170°C bajo la presión autógena, y se deja a dicha temperatura durante 20 horas. La masa se enfría después, y se filtra, y el producto se lava con agua, con lo que se obtienen 100 partes del producto (A). El producto tiene las características siguientes:

Punto de fusión, 320°C;

Solubilidad en agua, 0,4 g/litro a 100°C;

análisis elemental: C = 28,8%, H = 4,0%, N = 50,8%;

peso equivalente, determinado con sosa cáustica: 149,8;

peso equivalente, determinado en ácido acético con ácido perclórico: 135,3.

El espectro infrarrojo muestra las absorciones principales a 3460 cm^{-1} , $2730\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, 1740 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 440 cm^{-1} .

EJEMPLO 16

Ensayo de combustión sobre hilo de poliamida-6 (policaprolactamida) que contiene como aditivo el producto (A) del Ejemplo anterior.

8 partes de producto (A) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 15, se mezclan con 92 partes de policaprolactama (viscosidad relativa 2,7) a 260°C .

El polímero así modificado (viscosidad relativa 2,58) se hiló a 245°C en un aparato para ensayos de laboratorio, y se preparó un bramante de 50 cm de longitud formado por 7 monofilamentos.

El bramante ha requerido como promedio 16 igniciones para quemarse completamente. La misma poliamida-6 sin aditivo requirió 4 igniciones.

EJEMPLO 17

Producto (A) sintetizado a partir de melamina en presencia de acidez mineral (ácido sulfúrico) y acidez orgánica (anhídrido acético).

Las operaciones se realizan como en los Ejemplos 1 a 15, en presencia de 168,2 partes de melamina, 67,5 partes de ácido sulfúrico del 97%, y 68 partes de anhídrido acético en 1000 partes de agua. Después de lavar, se han obtenido 110 partes de producto (A), teniendo dicho producto un punto de fusión igual o mayor que 320°C ; una solubilidad en agua a 100°C de 0,5 g/litro; y un peso equi

valente determinado en anhídrido acético con ácido perclórico igual a 133,1.

El espectro infrarrojo del producto (A) exhibe las absorciones principales a: 3460 cm^{-1} , $2730\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, 1740 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 440 cm^{-1} .

EJEMPLO 18

Ensayo de combustión sobre hilos de poliamida-6 (poliacetamida) que contiene el producto (A) del Ejemplo anterior como aditivo.

Un bramante de 50 cm de longitud, obtenido a partir de hilo de poliamida-6 al que se han añadido 6 partes del producto (A) del Ejemplo 17, requiere 17 igniciones para quemarse completamente. La misma poliamida, sin aditivo, requiere 4 igniciones.

EJEMPLOS 19 y 20

Producto (A) sintetizado a partir de melamina en presencia de acidez orgánica (anhídrido butírico y ácido acético).

Las operaciones se realizan como en los Ejemplos 15 y 17 respectivamente, en presencia de 168,2 partes de melamina, 40 partes de ácido acético, y 106 partes de anhídrido butírico en 1000 partes de agua.

Se encuentra que el producto (A) es idéntico en cuanto a sus características, a los analizados previamente, en lo referente a punto de fusión, solubilidad en agua, valoración con ácido perclórico, y espectro de absorción en el infrarrojo.

El bramante preparado a partir de hilo que con

tiene el producto (A) antes citado como aditivo, exhibe, asimismo, un comportamiento idéntico en lo que respecta a su combustión: se requieren 17 igniciones.

EJEMPLOS 21 y 22

Producto (A) sintetizado a partir de melamina en presencia de anhídrido propiónico.

Las operaciones se realizan como en el Ejemplo 1, utilizando 168,2 partes de melamina, 175 partes de anhídrido propiónico, y 1000 partes de agua.

El producto (A) así obtenido tiene características idénticas a los analizados previamente, en cuanto a su punto de fusión, solubilidad en agua, valoración con ácido perclórico y espectro de absorción en el infrarrojo.

El bramante preparado a partir de un hilo que contiene el producto (A) antes indicado como aditivo, exhibe, asimismo, un comportamiento idéntico en lo que se refiere a su combustión: se requieren 17 igniciones.

EJEMPLO 23

Preparación de un producto (A) por reacción entre melamina y anhídrido ftálico en relación molar 2:1 en medio acuoso.

189,1 g de melamina (1,5 moles), 111,1 g de anhídrido ftálico (0,75 moles) y, subsiguientemente, 1300 cm³ de agua se cargan en un autoclave de 2 litros provisto de agitador. El autoclave se cierra y se calienta hasta 160°C en una atmósfera de nitrógeno exento de oxígeno. Se continúa el calentamiento durante 20 horas a dicha tem

peratura, con agitación; la presión autógena se eleva a 6-7 atmósferas. La suspensión obtenida se enfría a la temperatura ambiente y se filtra, separando la parte sólida de las aguas madres. El sólido se lava repetidamente con agua calentada a 80-90°C; el residuo de dichos lavados es 104 g (producto A). De las aguas madres concentradas se obtienen 42,1 g de ácido ftálico.

Dicho producto (A) tiene las características siguientes:

Punto de fusión superior a 320°C;

análisis elemental: C = 38,3%, H = 3,8%, N = 52,2%;

peso equivalente determinado por valoración con KOH, 316.

El espectro infrarrojo muestra absorciones principales a 3350 cm^{-1} , 2700-2100 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 550 cm^{-1} .

EJEMPLO 24

Preparación de un producto (A) por reacción entre melamina y anhídrido ftálico en relación molar 1:1 en medio acuoso.

a) 252,3 g de melamina (2 moles), y 296,2 g de anhídrido ftálico (2 moles) con 1500 cm^3 de agua se cargan en el aparato descrito en el Ejemplo 23. Se realizan las mismas operaciones que se han descrito en el Ejemplo 23. Se continúa la reacción durante 18 horas a 160°C. Después de enfriar, se separa el sólido del agua; el residuo se lava repetidamente con agua caliente y se extrae con alcohol metílico a reflujo.

El residuo de las extracciones (producto A) asciende a una cantidad de 369,6 g. Después de unir las aguas madres con las aguas de lavado, se recuperan por concen-

tración 155,2 g de ácido ftálico y 124,4 g de anhídrido ftálico.

El producto (A) citado tiene las características siguientes:

punto de fusión superior a 320°C;

solubilidad en agua a 100°C, 0,07%;

análisis elemental: C = 41,1%, H = 4,0%, N = 44,7%;

peso equivalente determinado por valoración con KOH, 214.

El espectro infrarrojo exhibe absorciones principales a 3350 cm^{-1} , 2700-2100 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 630-660 cm^{-1} , 540 cm^{-1} .

b) Cuando la reacción entre melamina y anhídrido ftálico en relación equimolecular se prolonga durante 30 horas a 160°C, se obtienen 368,4 g de producto (A) después de la extracción con agua caliente, y se recuperan 194,8 g de ácido ftálico.

Este producto (A) tiene un punto de fusión superior a 320°C, un peso equivalente de 215, y su análisis elemental arroja las cifras siguientes:

C = 42,0%, H = 4,5%, N = 46,5%.

EJEMPLO 25

Preparación de un producto (A) por reacción entre melamina y anhídrido ftálico en relación molar 1:1 en un medio orgánico.

La reacción entre melamina y compuestos ácidos, para obtener los productos (A) de acuerdo con la invención, se puede realizar también en un medio orgánico en ausencia de agua, en el intervalo de temperatura indicado anteriormente en esta memoria (100-300°C, preferiblemente

por encima de 130°C). Algunos disolventes orgánicos preferidos son los xilenos, tolueno, benceno, y los derivados halogenados de los mismos. Un ejemplo de una reacción en un medio orgánico, en el que el compuesto ácido es anhídrido ftálico, se describirá a continuación.

66 g de melamina (0,5 moles) y 74 g de anhídrido ftálico (0,5 moles) se suspenden en 250 cm³ de xileno anhidro en un matraz de 500 cm³ provisto de condensador y agitador. La suspensión se lleva a ebullición (140°C) durante 8 horas. Después de enfriar, la parte sólida se separa del xileno por filtración. El residuo se extrae repetidas veces con alcohol metílico a reflujo. Se obtienen como resultado de la extracción 75,7 g de residuo (producto A). El metanol utilizado para la extracción contiene 36 g de anhídrido ftálico y 8,5 g del mismo se recuperan del xileno inicial.

El producto (A) así obtenido tiene las características siguientes:

Punto de fusión, superior a 320°C;

análisis elemental: C = 47,0%, H = 3,6%, N = 31,0%.

peso equivalente determinado por valoración con KOH, 383.

EJEMPLO 26

Preparación e hilado de poliamida-6 (poli-capronamida) auto-extinguible y ensayo de inflamabilidad relativo a la misma.

12,15 kg de escamas de poliamida-6 (viscosidad relativa 3,2, medida en ácido sulfúrico del 96% a una concentración de 1% y a 20°C) junto con 780 g de una mezcla de productos (A) obtenidos de acuerdo con los Ejemplos

24a) y 24b), en partes iguales en peso (6,4% en peso con respecto a la poliamida-6), 39 g de carbonato de difenilo y 13 g de dióxido de titanio se extruyen en un extrusor Creusot-Loire. La temperatura del cabezal del extrusor es 245°C.

1 kg de escamas de poliamida-6 que contiene el aditivo autoextinguible, así preparada, se hilan a un número de hilo de 40/10 (40 denier, 10 filamentos) en las condiciones siguientes:

Temperatura de los cabezales de hilado, 231°C;

velocidad de recogida, 680 m/minuto;

relación de estirado, 3,52;

temperatura del primer cilindro, 85°C.

La fibra así obtenida tiene una tenacidad de 2,86 g/denier, y un alargamiento de 378%. La viscosidad relativa del hilo, medida como se ha descrito anteriormente en esta memoria, es 2,0. Se han obtenido 15 muestras de medias a partir de dicho hilo (peso, 100 g/m²), las cuales se han sometido al ensayo DOC FF 3-71). Todas las muestras cumplen la norma requerida (en cada ensayo, se entretejen tres filamentos de vidrio). En las mismas condiciones, la misma poliamida sin el aditivo no pasa satisfactoriamente dicho ensayo.

EJEMPLO 27

Preparación de una masa de moldeo a partir de poliamida-6 (policapronamida) autoextinguible y ensayo de inflamabilidad relativo a la misma.

1 kg de escamas de poliamida-6 que contienen 3,2% de producto (A) retardante de la llama como se ha

descrito en el Ejemplo 23, se moldean en una máquina extrusora Negri and Bossi (tipo V 7-9 F.A) en las condiciones siguientes: presión, aproximadamente 100 kg/cm²; duración de la inyección 1 segundo; temperatura de los moldes, 80°C.


Muestras que tienen espesores de 6,35, 3,18, y 1,59 mm, cinco para cada espesor, se someten al ensayo U.I. Las longitudes de combustión son 0,8, 0,7 y 0,2 cm respectivamente para los tres espesores. Todas las muestras se clasifican en la clase SE-0.

EJEMPLO 28

Preparación de una composición autoextinguible basada en poliamida-6,6 [poli(adipato de hexametildiamina)] y ensayo de inflamabilidad relativo a aquélla.

48,5 g de poliamida-6,6 (viscosidad relativa 2,65) se funden junto con 1,5 g (3,1%) del producto (A) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 23, a 290°C en un recipiente de vidrio provisto de agitador, bajo corriente de nitrógeno (O₂ menor que 10 partes por millón). Después de la fusión completa, la masa se agita en una corriente de nitrógeno durante 10 minutos.

El polímero que contiene el aditivo tiene una viscosidad relativa de 2,1. Un bramante de 7 monofilamentos obtenido a partir de aquél requiere 22 igniciones para quemarse completamente, mientras que un bramante semejante procedente de la misma poliamida pero que no contiene el aditivo, requiere sólo 2 igniciones.



REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para fabricar una composición
polimera autoextinguible, basada en un polímero elegido
del grupo que consiste en polímeros sintéticos, en particular
poliamidas, copoliamidas, poliésteres y copoliésteres,
15 polímeros artificiales, en particular a base de celulosa
regenerada, y polímeros naturales, en particular algodón,
caracterizado porque se hace reaccionar melamina con al
menos un compuesto que tiene carácter ácido, elegido del
grupo que consiste en ácidos orgánicos, anhídridos de
ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos, y el producto de
reacción se añade al polímero.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el producto de reacción se añade al
polímero en una cantidad de 0,5 a 30% en peso del polímero.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,
caracterizado porque el producto de reacción se añade al
polímero en una cantidad de 2 a 15% en peso.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el compuesto que tiene carácter ácido
es un anhídrido seleccionado del grupo constituido por los
anhídridos acético, propiónico, butírico y ftálico.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

caracterizado porque el compuesto que tiene carácter ácido es un ácido seleccionado del grupo constituido por los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, sulfúrico y fosfórico.

5

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el polímero se selecciona de entre los grupos constituidos por policapronamida y poli(adipato de hexametildiamina).

10

7a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el polímero es una poliamida y porque el producto de reacción de melamina y el compuesto ácido se modifica con caprolactama.

15

8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto de reacción de melamina y el compuesto ácido se añade durante la polimerización a monómeros capaces de producir poliamidas y/o copoliamidas o poliésteres y/o copoliésteres.

20

9a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto de reacción de melamina y el compuesto ácido se añade al polímero en un extrusor durante la operación de extrusión con lo cual se obtienen gránulos que contienen aditivo, los cuales pueden utilizarse para fabricar cuerpos moldeados o pueden hilarse en fusión para fabricar fibras y, por consiguiente productos textiles manufacturados que son autoextinguibles.

25

10a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto de reacción de melamina y el compuesto ácido se añade al polímero, aplicándolo a los tejidos fabricados a partir del polímero en un acabado constituido esencialmente por una suspensión acuosa y que

30

22028

contiene un aglutinante capaz de fijar en caliente al tejido el mencionado producto de reacción de melamina y el compuesto ácido.

5 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto de reacción de melamina y el compuesto ácido se añade a una solución de hilado de viscosa y se precipita subsiguientemente en el baño de coagulación para proporcionar filamentos de celulosa regenerados que contienen dicho producto.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende además añadir un extendedor de cadena al polímero.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque el extendedor de cadena es difenilcarbonato.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción entre la melamina y el compuesto ácido se efectúa en un medio acuoso.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción entre la melamina y el compuesto ácido se efectúa en un disolvente orgánico.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de la melamina al compuesto ácido es de 0,1 a 4.

25 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado porque la relación molar de melamina al compuesto ácido es de 0,5 a 2.

30 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción entre melamina y el compuesto ácido se efectúa a una temperatura comprendida en-

tre 100 y 300g.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque la reacción entre la melamina y el compuesto ácido se lleva a cabo bajo presión.

5 20ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA COMPOSICION POLIMERA AUTOEXTINGUIBLE.

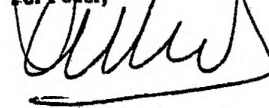
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07.MAR.1978

P.A.

15 **Alberto de Elzaburu**
Por Poder,



15

20

25

30
22028
EBL:

