

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedida el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en el presente
documento.

ES 11
21
22

NUMERO	463.077
FECHA DE PRESENTACION	10.10.77

A1

- 5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76/31308	32 FECHA 11.10.76	33 PAIS Francia
--	----------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L, C08K, C09K	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION A BASE DE POLIAMIDA
IGNIFUGADA"

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POLENC INDUSTRIES (R-2409)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8ème, Francia

72 INVENTOR (ES)
Jacqueline Cerny y Robert Troncy

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.024)

IFG

POOR
QUALITY

La presente invención tiene por objeto nuevas composiciones a base de poliamida ignifugada por medio de fósforo rojo, destinadas en particular a la fabricación de artículos para la industria eléctrica o electrónica.

5 Se sabe que la adición de fósforo rojo en composiciones a base de poliamida permite alcanzar un grado elevado de ignifugación (Solicitud de Patente Francesa publicada con el nº 2.218.364). No obstante, el empleo de fósforo rojo presenta un serio inconveniente, a saber, el
10 desprendimiento de hidrógeno fosforado durante el calentamiento que acompaña a la operación de dar forma al polímero. Se sabe, igualmente, que se puede limitar este inconveniente incorporando en las composiciones ciertas sustancias que fijan el hidrógeno fosforado, tales como los
15 compuestos del grupo MoS_2 , PbO_2 , AgNO_3 , HgCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuO o el carbón activo (Solicitud de Patente francesa anteriormente citada, que preconiza particularmente el empleo de óxido de cobre y de carbón activo).

20 Se ha propuesto igualmente mejorar todavía el resultado obtenido por medio de estos óxidos procediendo a un revestimiento del fósforo rojo, por medio de polímeros diversos.

25 El empleo de los productos antes citados, y en particular del óxido de cobre, permite reducir eficaz y considerablemente el desprendimiento de hidrógeno fosforado. Por el contrario las poliamidas ignifugadas por medio de fósforo rojo y que contienen óxido de cobre presentan una resistencia al desplazamiento del arco (en el sentido de la norma NF/C 26.220) más bien pequeña y por ello
30 su empleo en la fabricación de piezas destinadas a las in-

dustrias eléctrica o electrónica no está recomendado.

Se han encontrado en la actualidad nuevas composiciones a base de poliamidas que, por una parte, presentan un excelente carácter ignífugo sin emisión de hidrógeno fosforado a las temperaturas de empleo y, por otra parte, conducen a artículos que presentan una resistencia elevada al desplazamiento del arco. Estas composiciones, que son ignifugadas por medio de fósforo rojo, están caracterizadas porque contienen óxido de cadmio. Más precisamente, las composiciones conforme a la invención contienen, además de la poliamida, (en tanto por ciento del peso de la composición):

-0,2 a 25% de fósforo rojo

-0,2 a 20% de óxido de cadmio.

Se pueden utilizar en la invención los diferentes tipos de poliamidas, obtenidos por policondensación de diácidos y diaminas o por homopolicondensación de aminoácidos o incluso por polimerización de lactamas. Como ejemplos de tales poliamidas se pueden citar en especial, las polihexametilenadipamidas y las policaprolactamas.

La expresión "fósforo rojo" en el sentido de la presente invención, designa las diversas variedades alotrópicas coloreadas del fósforo (fósforo rojo-violeta o negro) comercializadas bajo la denominación de fósforo rojo.

La cantidad de fósforo rojo está comprendida, de preferencia, entre 1 y 10% del peso de la composición. De un modo general, es deseable utilizar el fósforo rojo en forma finamente dividida, por ejemplo en forma de partículas de diámetro medio que no exceda de 200 μ , por ejemplo comprendidos entre 1 y 100 μ . Tratándose del óxido de cad

mio se puede utilizar tanto la variedad amorfa como la variedad cristalizada. Cualquiera que sea la variedad empleada, se utiliza de preferencia un óxido anhidro para evitar el desprendimiento de agua durante el empleo.

5 El óxido de cadmio se utiliza de preferencia en forma de partículas de diámetro medio que no exceden de 100 μ , por ejemplo comprendidas entre 1 y 100 u.

10 Las composiciones conforme a la invención pueden ser preparadas por simple mezcla en seco de los diversos constituyentes. Esta mezcla puede efectuarse a temperatura ordinaria, por medio de los dispositivos mecánicos habitualmente utilizados.

15 Estas composiciones han sido definidas anteriormente por sus constituyentes esenciales. Debe decirse que no se saldría del cuadro de la invención modificando estas composiciones. Así pues, tratándose de fósforo rojo, por ejemplo, se puede o bien utilizar el fósforo rojo tal cual es, o bien utilizar partículas de fósforo rojo revestidas de una película de polímero. Entre estos polímeros, 20 se pueden citar en especial los prepolicondensados de fenol-formol del tipo novolaca.

25 Además, las composiciones pueden contener diversos coadyuvantes: asimismo pueden contener cargas reforzantes o gelificantes tales como fibras de vidrio o amianto, microbolas de vidrio, caolín, talco, sílice, micas, bentonitas o bentonas. Entre las cargas anteriormente citadas las utilizadas más corrientemente son las fibras de vidrio. Estas fibras tienen en general un diámetro medio comprendido entre 1 y 10 μ y una longitud comprendida entre 30 2 y 6 mm.

Es ventajoso para obtener artículos dotados de propiedades mecánicas óptimas, utilizar fibras lubricadas, por ejemplo por medio de resinas epoxídicas, resinas poliésteres, poliuretanos o polímeros vinílicos.

5 Cuando las composiciones conforme a la invención contienen cargas, en especial fibras de vidrio, la proporción de cargas puede variar entre 20 y 50% con respecto al peso de la composición.

10 Igualmente se puede prestar atención a otros coadyuvantes, tales como lubricantes, estabilizadores, agentes reforzadores de los choques, pigmentos o colorantes, agentes antiestáticos, agentes de cristalización: estos últimos aditivos así como su empleo son ampliamente descritos en la bibliografía.

15 Las composiciones conforme a la Invención pueden ser transformados en artículos acabados o semiacabados por aplicación de las técnicas habituales de inyección o de extrusión. Así como se ha indicado, una de las ventajas de estas composiciones reside en el hecho de que
20 esta transformación, que se efectúa por lo general a una temperatura del orden de 200 a 320°C, no va acompañada por la emisión a la atmósfera de hidrógeno fosforado. Los artículos obtenidos son resistentes al fuego, no conducen, bajo la acción de una llama, a la formación de gotitas de
25 materia fundida, eventualmente inflamada, y presentan una resistencia excelente al desplazamiento del arco (según la norma NF/C 26.220). Debido a este hecho, si bien los campos de utilización de estos artículos son muy variados, tales artículos convienen especialmente bien a utilizaciones
30 en las industrias relacionadas con la electricidad (in-

dustrias eléctrica, electrónica, de electrodomésticos, radio, automóviles).

Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

5 Ejemplo 1:

En un mezclador mecánico se introducen:

10 4.375 g de una mezcla (compuesto) a base de polihexametilenadipamida que tiene una masa molecular media de 20.000 y un índice de viscosidad de 145 (determinada según la norma ISO R 307), que contiene 30% en peso de fibra de vidrio.

100 g de óxido de cadmio

525 g de fósforo rojo en forma de polvo revestido por medio de un prepolicondensado de fenol-formol.

15 Este revestimiento se efectúa como sigue:

Se mezclan íntimamente a 25°C, 2.250 g de un polvo de fósforo rojo que posee una granulometría media de 20 a 30 μ , con 1500 g de un prepolicondensado de fenol-formol en polvo que posee un punto de fusión de 80°C aproximadamente y una masa molecular de 800. Se vierte entonces la mezcla sobre placas revestidas de papel de aluminio sobre un espesor de 1 cm aproximadamente. Se coloca en la estufa a 130°C durante 3 horas. Se obtienen placas que se rompen en fragmentos. Se comprueba que la plancha no libera polvo de fósforo rojo por frotamiento y que los granos de fósforo han sido revestidos. La composición que comprende la poliamida, el óxido de cadmio y el fósforo revestido se introduce seguidamente en una extrusora de un solo tornillo, de laboratorio, cuyo tornillo tiene un diámetro de 45 mm y una longitud de 900 mm. Esta extrusora

30

está equipada con una hilera cilíndrica que tiene un diámetro de 3 mm.

Las temperaturas son las siguientes:

250-260°C en la zona de alimentación

270-275°C en las zonas de fusión y de compresión

260°C en la hilera

La producción de la máquina es de 15 kg/h.

El cilindro delgado obtenido se granula y se almacena al abrigo de la humedad.

Se efectúan tomas de aire por medio de un tubo DRAEGER CH 31101 por encima de la hilera, de la tolva de alimentación y cerca del granulador. Se aprecia que el contenido en hidrógeno fosforado es inferior a 0,1 ppm. Se moldean por inyección entre 270 y 290°C probetas de 127 x 12,7 x 1,6 mm que se someten al ensayo Underwriters Laboratories UL 94, vertical (tal como se describe en el documento 9750-1 de la Oficina de Normalización de Materias Plásticas) para medir el grado de ignifugación. Se obtiene la clasificación 94 V0.

Se moldean por inyección entre 270 y 280°C plaquetas de 100 x 100 x 3 mm. Se cortan en estas plaquetas probetas de 50 x 50 mm para medir el índice de resistencia a las corrientes de desplazamiento según la norma NF C 26.220.

Se obtiene un índice superior a 450 voltios.

Ejemplo 2:

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1 pero con las cantidades de productos siguientes:

4300 g de la misma poliamida que no contiene

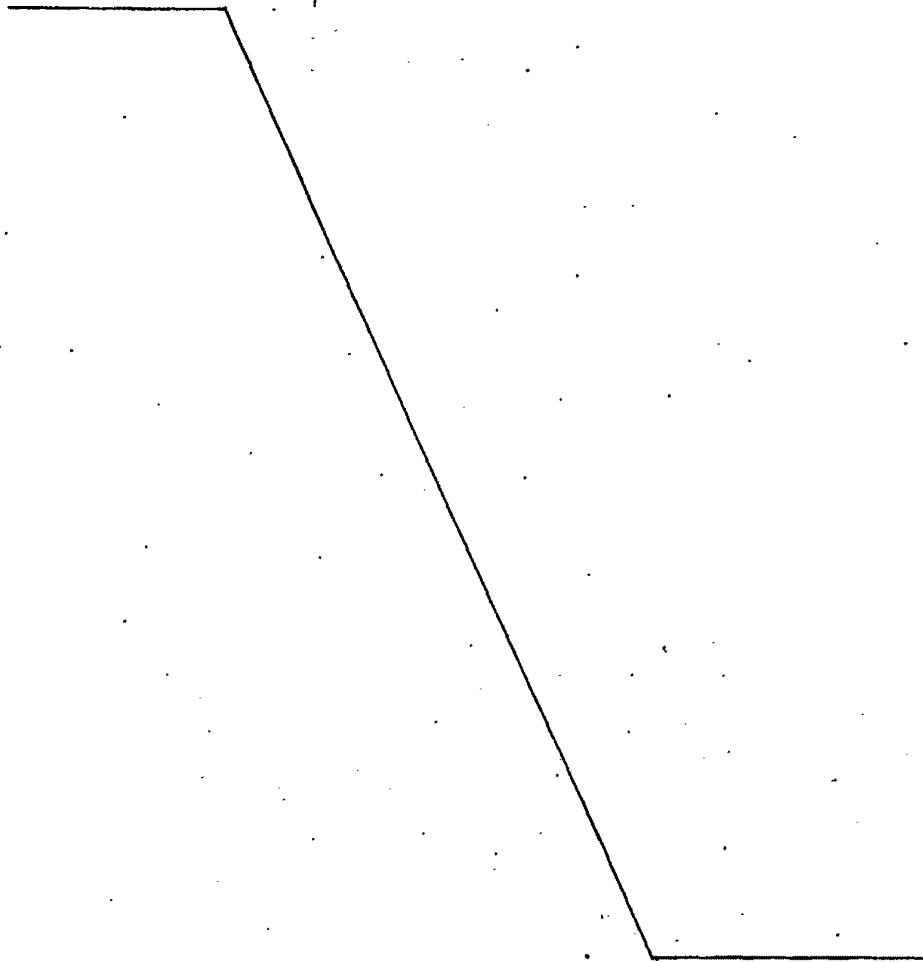
fibras de vidrio.

675 g de fósforo rojo revestido por medio
del prepolicondensado de fenol-formol.

25 g de óxido de cadmio.

5

Durante el empleo de la composición no se
comprueba desprendimiento de hidrógeno fosforado. La cla-
sificación es UL V0, el producto no fluye y el índice de
desplazamiento es de 500 voltios.



02117

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.- Procedimiento para preparar una composición a base de poliamida ignifugada por medio de fósforo rojo, caracterizado porque comprende las operaciones de mezclar en seco a temperatura ordinaria la poliamida de base con fósforo rojo y óxido de cadmio, y ajustar las proporciones de estos dos últimos componentes de modo que en la composición final haya de 0,2 a 25% de fósforo rojo y de 0,2 a 20% de óxido de cadmio, refiriéndose estos porcentajes al peso total de la composición.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se incorpora además a la composición de 20 a 50% de fibras de vidrio, referido al peso total de la composición cuyas fibras tienen en general un diámetro medio comprendido entre 1 y 10 micras y una longitud comprendida entre 2 y 6 mm.

25

30

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el fósforo rojo se utiliza en forma de partículas revestidas por medio de un prepolicondensado de fenol-formol, teniendo las partículas un diámetro medio no superior a 200 micras, por ejemplo comprendido entre 1 y 100 micras.

1 4ª.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el óxido de cadmio
se utiliza en forma de partículas de un diámetro medio no
superior a 100 micras, por ejemplo comprendido entre 1 y
5 100 micras.

 5ª.- Procedimiento para preparar una composi-
ción a base de poliamida ignifugada.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 01.SEP.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25

30

31088

JL/