

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 471.897	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 54 491.8	7 de diciembre de 1.977	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	c08k; c08k	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE MOLDEO POLIAMIDICAS IGNIFUGAS SIN REFORZAR Y SIN CARGAR.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Peter Tacke., Dieter Neuray., Dietrich Michael.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones de moldeo de poliamida, ignífugas, sin reforzar y sin cargar, que contienen una combinación de fósforo rojo en polvo y resina de fenol/aldehído como agente ignífugo.

5

A partir de la Auslegeschrift No. 1.931.387 (Patente británica No. 1.305.121) se sabe que el fósforo rojo constituye un agente ignífugo muy poderoso para las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio, aunque no tiene ninguna acción ignífuga sobre las poliamidas sin reforzar, acelerando incluso la combustión.

10

Adicionalmente, el empleo de fósforo rojo como agente ignífugo para composiciones de poliamida para moldeo, tiene también las siguientes desventajas:

15

1. Bajo las altas temperaturas normalmente usadas (por encima de 250°C) para el procesado de las poliamidas alifáticas comercialmente más importantes (PA-6 y -6,6), se forman compuestos de fósforo-hidrógeno altamente tóxicos y malolientes.

20

2. Debido al color rojo del fósforo y a las altas concentraciones necesarias de fósforo rojo para producir composiciones de moldeo poliamídicas ignífugas, la producción de composiciones de moldeo de color claro, ignífugas, es difícil e incluso imposible.

25

Se han llevado a cabo numerosos intentos para resolver estas desventajas.

30

Así, y de acuerdo con la Offenlegungsschrift alemana No. 2.308.104 (Patente USA No. 3.883.475), se pueden añadir compuestos de metales pesados, por ejemplo  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}$  ó  $\text{CuO}$  a los termoplastos que han sido ignífugados con

fósforo rojo, al objeto de reducir la formación de  $\text{PH}_3$ . Sin embargo, estos compuestos metálicos son en su mayoría tóxicos y de color oscuro.

5                   En las Auslegeschrift alemanas Nos. 2.625.673 y 2.625.691, se ha intentado evitar el desprendimiento de  $\text{PH}_3$  encapsulando el fósforo rojo con policondensados de fenol/aldehido. Sin embargo, con las composiciones conocidas de agentes ignífugos, consistentes principalmente en fósforo rojo, es imposible producir composiciones de moldeo poliamídicas de color claro y suficientemente ignífugas, debido al color intenso del fósforo.

15                   Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que las características ignífugas por lo menos iguales a las obtenidas con los agentes ignífugos que tienen un contenido en fósforo mucho mayor, que se describen en las Auslegeschrift alemanas Nos. 2.625.673 y 2.625.691, pueden obtenerse en composiciones de moldeo de poliamidas, sin reforzar y sin cargar, aumentando la proporción de resinas de fenol/aldehido y reduciendo drásticamente al mismo tiempo el contenido en fósforo.

20                   La reducción del contenido en fósforo no solo reduce el riesgo de la formación de  $\text{PH}_3$ , sino que también permite la obtención de composiciones de moldeo poliamídicas ligeramente coloreadas e ignífugas.

25                   La acción sinérgica potente de las resinas de fenol/aldehido como agentes ignífugos con el fósforo rojo, es particularmente sorprendente a la vista del hecho de que estas resinas son fácilmente combustibles cuando se utilizan por sí solas y han de hacerse resistentes a la llama por adición de agentes ignífugos.

30                   La presente invención se relaciona con la pro-

ducción de composiciones de moldeo de poliamida sin reforzar y sin cargar, ignífugas, que contienen, como combinación ignífuga, de 0,5 a 25 % en peso, con preferencia de 3 a 12 % en peso, basado en la composición de moldeo total, de una mezcla de:

- a) 55 a 95 % en peso, con preferencia 60 a 80 % en peso de resinas de fenol/aldehído; y
- b) 5 a 45 % en peso, con preferencia 20 a 40% en peso de un fósforo rojo que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 200 micras.

Las resinas de fenol/aldehído que pueden ser usadas para los fines de esta invención, son las resinas obtenidas por policondensación de fenoles y formaldehído y/o acetaldéhído que reblandecen en la gama de -30 a 350°C y que preferiblemente han sido condensadas en un medio ácido.

A continuación se ofrecen ejemplos de compuestos fenólicos a partir de los cuales se preparan las resinas: fenoles, n- e iso-álquil-fenoles con hasta 8 átomos de carbono en la cadena lateral, naftoles, hidroxidifenilos, hidroxidifeniléter, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, bis-(hidroxifenil)-alcanos y/o -cicloalcanos con hasta 20 átomos de carbono, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y ácidos hidroxibenzóicos.

Las resinas de condensación de fenol/aldehído se pueden preparar usando métodos conocidos, por ejemplo tal y como se describe en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen 14/2, 4ª Edición, página 273 y sig.

La relación molar de aldehído a compuesto fenólico es generalmente del orden de 0,3 a 1,2, con preferencia de 0,5 a 0,9. Preferiblemente se utilizan las novolacas obtenidas

por condensación ácida.

La resina de fenol/aldehído puede reticularse para aumentar su viscosidad en fundido, por ejemplo con ácido bórico, ácido fosfórico o ácido fosforoso, ésteres de ácido fosforoso y ácido fosfórico, ácidos carboxílicos polibásicos, isocianatos polifuncionales, epóxidos polifuncionales o  $\text{PCl}_3$ . Se puede añadir a la resina hasta 25% en peso, basado en la resina, de un agente reticulante. Es particularmente eficaz la reticulación con epóxidos polifuncionales, ácido bórico y ácido fosfórico. La resina de fenol/aldehído debe tener preferiblemente una viscosidad en fundido de como mínimo 200 poises a 200°C. Igualmente, puede ser ventajoso convertir las resinas de fenol/aldehído en sales metálicas al objeto de aumentar la eficacia de las combinaciones ignífugas.

Para esta formación de sales se pueden emplear los siguientes metales: metales alcalinos y alcalinotérreos, zinc, cadmio, estaño, plomo, antimonio, aluminio, cobre, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Las resinas pueden contener uno o más de estos metales. Las sales metálicas se pueden preparar, por ejemplo, a partir de las resinas de fenol/aldehído y de óxidos, hidróxidos, carbonatos, acetatos, formatos, fosfatos o boratos de los metales. Se puede añadir a las resinas hasta 15% en peso, basado en la resina, de estos compuestos metálicos, con preferencia en forma de sus óxidos.

Las resinas de fenol/aldehído se pueden injertar también sobre el componente poliamida de la composición de molde según la presente invención, por ejemplo en el caso de que el agente reticulante (por ejemplo un diepóxido) no haya reaccionado aún con la resina o no haya reaccionado completamente, y por tanto sea capaz aún de reaccionar con la poliamida cuan-

do se incorpora en ésta última el agente ignífugo.

5 Las poliamidas que pueden ser usadas para las composiciones de moldeo según la invención son PA-6, PA-6,6 ó mezclas de las mismas, poliamidas en bloque y copolímeros de  $\epsilon$ -caprolactama, ácido adípico, hexametildiamina, PA-11, PA-12 y poliamidas preparadas a partir de diaminas alifáticas y ácido adípico y/o ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico.

10 Diaminas alifáticas adecuadas incluyen hexametildiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametildiamina, isoforondiamina, 1,3- y 1,4-bis-aminociclohexano, bis-aminociclohexilalcanos y xililendiaminas.

15 Pueden utilizarse también las poliamidas que han sido preparadas a partir de los mencionados ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas aromáticas tales como m- y p-fenilendiamina, así como mezclas de poliamidas y copoliamidas de cualquiera de los componentes mencionados, a condición de que las poliamidas obtenidas sean alifáticas o parcialmente alifáticas.  
20 Las poliamidas preferidas son PA-6 y PA-6,6.

El diámetro medio de las partículas de fósforo en los concentrados es inferior a 200 micras, con preferencia inferior a 100 micras y más preferiblemente inferior a 20 micras. El fósforo usado para la combinación ignífuga según la  
25 invención puede encontrarse en cualquiera de las formas alotrópicas coloreadas comerciales del fósforo rojo.

La preparación de la mezcla o concentrado ignífugo se puede efectuar ventajosamente agitando el fósforo rojo en polvo en la resina fundida o incorporándolo mediante amasado. La resina se puede diluir con disolvente durante la pre-  
30

paración de los concentrados, pero esto no es necesario según la invención. El aparato usado para preparar los concentrados puede consistir en recipientes agitadores, amasadores o extruders.

5                   La resina se puede mezclar en forma de polvo con el fósforo y la mezcla se puede prensar para formar píldoras o convertirse en un granulado, opcionalmente con ayuda de calor.

10                   La preparación de la resina se puede efectuar también en presencia de fósforo.

15                   Cuando se utilizan las combinaciones ignífugas según la invención, el desprendimiento de compuestos tóxicos de fósforo-hidrógeno es excepcionalmente bajo. La liberación de tales fosfinas se puede incluso reducir aún más por adición de pequeñas cantidades de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CuO}$  ó  $\text{ZnO}$ .

20                   En las poliamidas se pueden incorporar pigmentos y otros aditivos, junto con las mezclas o concentrados ignífugos según la invención, empleando las máquinas actualmente disponibles en el comercio. Para ésta finalidad se prefieren los extruders de un solo husillo o de doble husillo.

25                   En los concentrados según la invención pueden estar presentes pigmentos para enmascarar el color rojo del fósforo y para ajustar una tonalidad de color particular, junto con el fósforo, o incorporarse en la composición de moldeo junto con los concentrados según la invención o por separado de éstos últimos.

Los pigmentos blancos usados para enmascarar el color rojo del fósforo son preferiblemente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$  ó  $\text{BaSO}_4$ . Estos se utilizan en cantidades de 2 a 10 veces, con preferencia

3 a 5 veces, la cantidad de fósforo en las composiciones de moldeo. Es bien conocido que deben utilizarse cantidades de pigmentos adicionales para obtener ciertas tonalidades de color.

5 Los pigmentos de color, tintes, auxiliares de procesamiento y estabilizantes se pueden incorporar en las composiciones de moldeo en las cantidades usuales. Se prefieren el negro de humo, sulfuro de cadmio, sales de ftalocianinas de ácido esteárico, talco y fenoles estéricamente impedidos. No se añaden cargas ni sustancias reforzantes.

10 Las composiciones de moldeo según la presente invención se pueden procesar a artículos moldeados ignífugos empleando las máquinas de moldeo por inyección comerciales.

#### Ejemplos

15 Se preparan las siguientes resinas de acuerdo con Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen 14/2, 4ª Edición. Makromolekulare Stoffe II, página 273 y siguientes: (una descripción adecuada de la producción de resinas de fenol/aldehído se describe en Kirk-Othmar, 2ª Edición, Vol. 15, página 182).

20 A. Novolaca de fenol y formaldehído; gama de reblandecimiento 113-119°C (página 273).

B. Novolaca de p-fenilfenol y formaldehído; gama de reblandecimiento 87-123°C (página 274).

25 C. Novolaca de p-cresol y formaldehído como se describe en el experimento B pero usando 600 g de p-cresol en lugar de 945 g de p-fenilo; gama de reblandecimiento 78-112°C.

D. Novolaca de resorcinol y formaldehído; gama de reblandecimiento 98-121°C (página 274).

E. Novolaca de fenol y acetaldehído; gama de reblandecimiento

decimiento 117-122°C (página 275).

F. Resol de fenol y formaldehido; resina altamente viscosa a 20°C (página 278).

5 La mezcla se prepara en cada caso agitando 33 partes en peso de fósforo rojo en 67 partes de la resina fundida. La resina se reticula entonces si se desea y/o se convierte parcialmente en una sal metálica. Los métodos para preparar las mezclas I - XIII se resumen en la Tabla I.

10 Cuando los concentrados preparados se vierten en láminas metálicas, los mismos solidifican rapidamente para formar productos frágiles que pudieron reducirse facilmente a partículas con un diámetro de 2 a 4 milímetros.

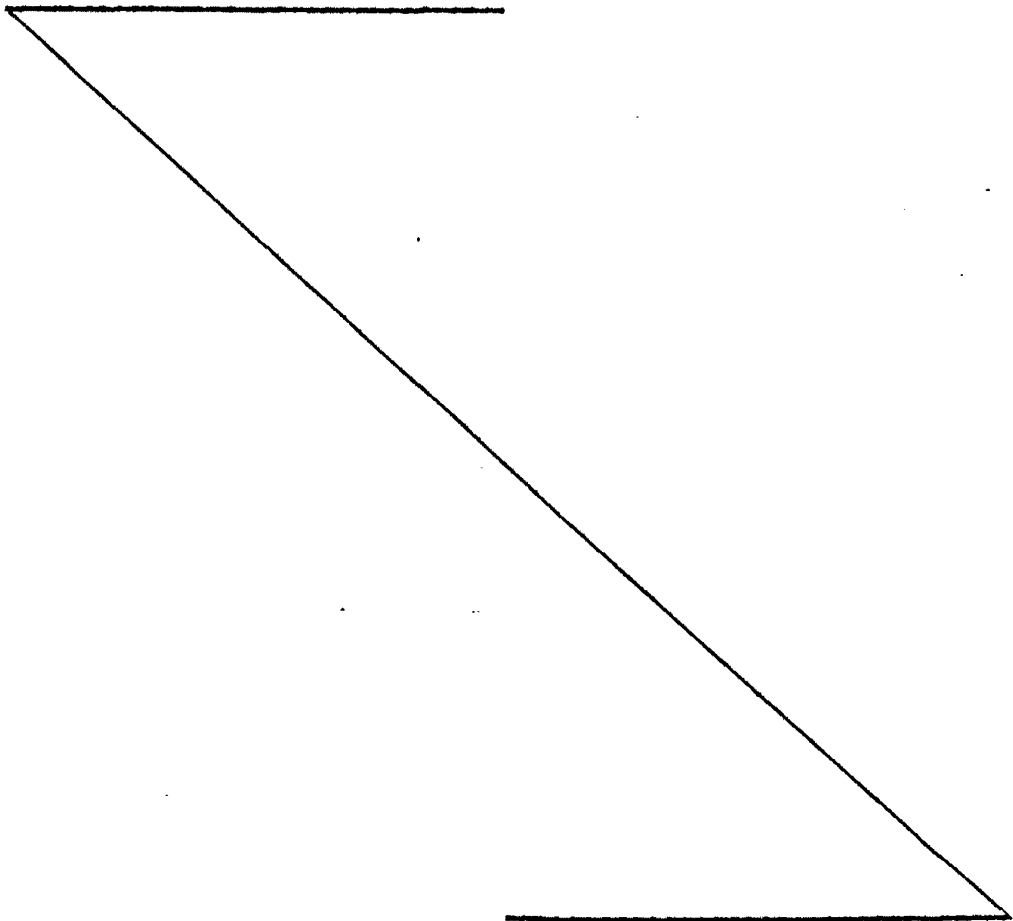


Tabla I: Preparación de mezclas I-XIII

	Resina	Temp. resina en la adición de fósforo rojo, °C	Otros aditivos, % en peso de la suma de resina más fósforo rojo	Temp. resina en la adición de aditivos, °C	Temp. mezclado cuando se vierte del recipiente la reacción, °C	
I	A	-	Diepóxido <sup>*)</sup> , 15	180	230	] experi- mentos compa- rativos
II	A	-	Trietilfosfato, 3,5	150	245	
III	A	-	ZnO, 1,3	50	230	
IV	A	150	-	-	180	
V	A	150	Diepóxido <sup>*)</sup> , 3/ZnCO <sub>3</sub> , 0,5	180	250	
VI	A	150	Acido bórico, 0,5	180	250	
VII	A	150	CaO, 0,6	50	250	
VIII	B	165	FeCO <sub>3</sub> , 2	180	250	
IX	C	140	Diepóxido <sup>*)</sup> , 3,5	170	230	
X	C	140	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 0,3	150	235	
XI	D	165	Diepóxido <sup>*)</sup> , 1,2	175	250	
XII	E	170	Diepóxido <sup>*)</sup> , 1,8	190	240	
XIII	F	150	Tolilendiisocianato, 1,7	180	200	

\*) Diglicidiléter de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A)

Ejemplos 1-21

La incorporación de las mezclas I-XIII en poliamida-6,6 que tiene una viscosidad relativa en solución de 3,03 (determinada en una solución al 1 % en m-cresol a 25°C), opcionalmente junto con pigmentos y agentes auxiliares, se lleva a cabo en un extruder de un solo husillo fabricado por Reifenhäuser. Este extruder tiene un diámetro de husillo D de 30 mm y una longitud de husillo de 20 D. Las composiciones, condiciones de

incorporación y la ignifugacidad de las mezclas se resumen en la Tabla II.

5 Se extruyeron varillas de ensayo ASTM con las medidas 1,5 x 12,5 x 127,5 y 3 x 12,5 x 127,5 mm para ensayar la ignifugacidad de las composiciones de moldeo de acuerdo con UL, Subj, 94.

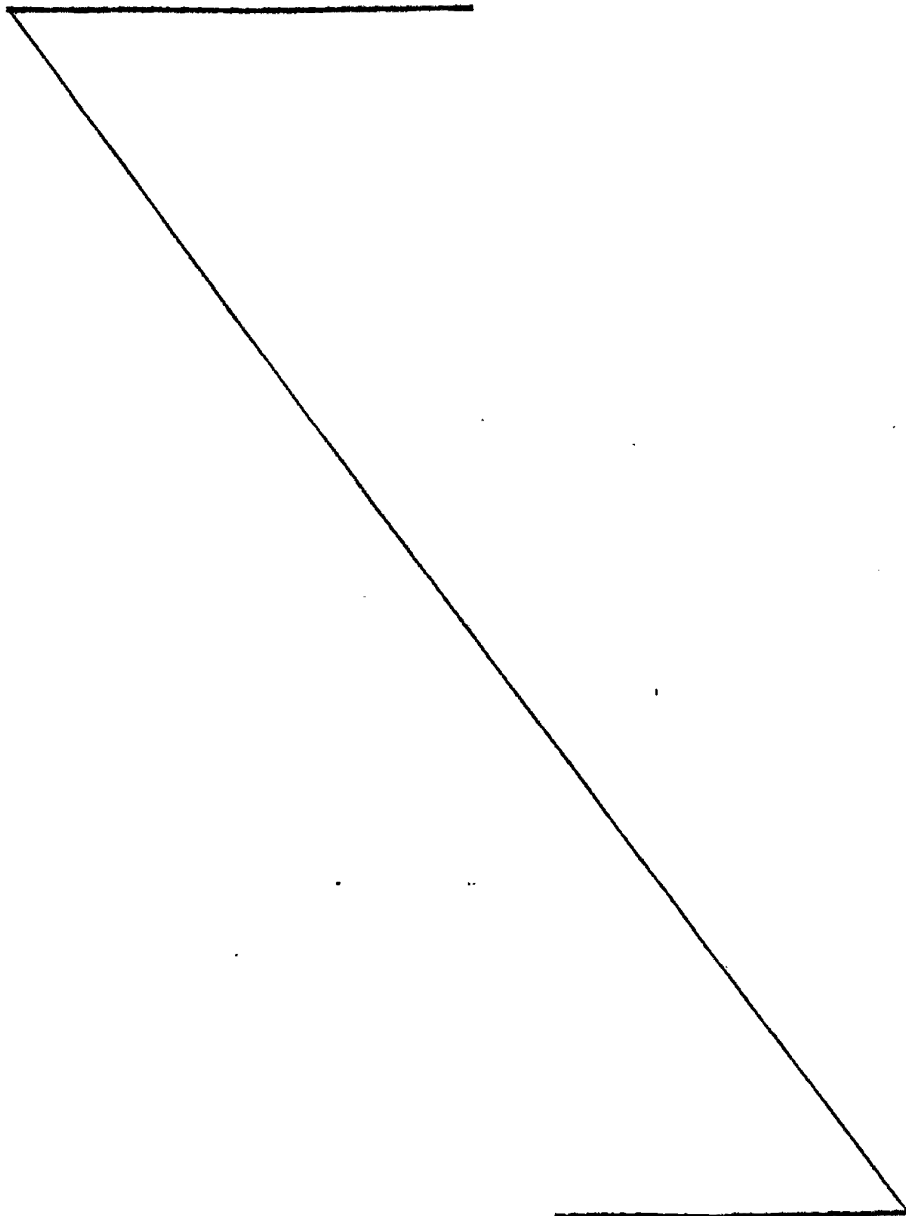


Tabla II: Composición de composiciones de moldeo de poliamida-6,6 ignifugadas.

Ejemplo	Concentrado % en peso	Otros aditiv- tivos/% en peso	Temp. masa, °C	% en peso de P rojo en la com- posición de moldeo	% en peso de resina de fe- nol en la com- posición de moldeo	Ignifugacidad según UL, Subj. 94 espe- sor varilla ensayo		Color
						1,5 mm	3 mm	
1 +)	-	-	-	-	-	V 2	V 2	incoloro
2 +)	A/10	-	275	-	10	combustión	combustión	beige
3 +)	P rojo como con- tenido en PA-6,6 (incorporado por polimerización)-	-	275	2	-	combustión	combustión	rojo
4 +)		-	275	6	-	combustión	combustión	rojo
5 +)	P rojo envuel- to según el ejem- plo 3 de DAS 2.625.691/3	-	275	2	1	combustión	combustión	rojo
6 +)		/9	275	6	3	V 1	V 1	rojo
7 +)	I/10	-	275	-	10	combustión	combustión	beige
8 +)	II/10	-	275	-	10	combustión	combustión	beige
9 +)	III/10	-	275	-	10	combustión	combustión	beige
10	IV/6	-	275	2	4	V 1	V 1	rojo
11	V/6	-	275	2	4	V 1	V 0	rojo
12	V/8	-	275	2,66	5,34	V 0	V 0	rojo
13	V/6	A/2	275	2	6	V 0	V 0	rojo
14	VI/6	-	275	2	4	V 1	V 0	rojo
15	VII/6	-	275	2	4	V 1	V 1	rojo
16	VIII/6	-	275	2	4	V 0	V 0	rojo
17	IX/6	TiO <sub>2</sub> /6	280	2	4	V 1	V 0	rosa claro
18	X/6	TiO <sub>2</sub> /6	280	2	4	V 0	V 0	rosa claro
19	XI/6	TiO <sub>2</sub> /6	280	2	4	V 0	V 0	rosa claro
20	XII/6	TiO <sub>2</sub> /6	280	2	4	V 1	V 0	rosa claro
21	XIII/6	ZnS/10	280	2	4	V 1	V 1	rosa claro

Ejemplos 22 - 25

Se ignifugan diversas poliamidas empleando el concentrado V indicado en los ejemplos anteriores. La composición de las mezclas y los resultados de los ensayos de ignifugación se ofrecen en la Tabla III.

Tabla III: Composición de las composiciones de moldeo de poliamida ignifugadas

Ejemplo	Componentes de poliamida en peso de composición de moldeo	Concentración % en peso en la composición de moldeo	Otros aditivos en peso	Temp. masa, °C	% en peso de P rojo en la composición de moldeo	% en peso de resina de fenol en la composición de moldeo	Ignifugación UL, Subj 94	espesor varilla en sayo 1,5 mm	3 mm	Color
22	PA-6, $\eta_{rel} = 3,07 / 92$	V/8	-	260	2,66	5,34	V 1	V 0		rojo
23	PA-6,6 $\eta_{rel} = 3,96 / 88$	V/6	TiO <sub>2</sub> /6	285	2	4	V 0	V 0		rosa claro
24	PA de ácido isoftálico + hexametilendiamina, $\eta_{rel} = 2,64 / 92$	V/8	-	265	2,66	5,34	V 0	V 0		rojo
25	mezcla de 50 % PA-6, $\eta_{rel} = 3,07$ u. PA-6,6 $\eta_{rel} = 3,03 / 86$	V/8	TiO <sub>2</sub> /6	275	2,66	5,34	V 1	V 0		rosa claro

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar composiciones de moldeo poliamídicas ignifugas sin reforzar y sin cargar, caracterizado porque comprende las etapas de policondensar un fenol con formaldehído y/o acetaldehído, en medio ácido, en una relación molar de aldehído a fenol de 0,3 a 1,2, con preferencia de 0,5 a 0,9; opcionalmente reticular la resina de fenol/aldehído resultante, o bien transformar la resina en una sal metálica; e injertar en una composición de moldeo poliamídica de 0,5 a 25% en peso de una combinación ignífuga consistente en:

- a) 55 a 95% en peso de al menos una resina de condensación de fenol/aldehído como la obtenida en las etapas anteriores; y
- b) 5 a 45% en peso de fósforo rojo que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 200 micras.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se injerta de 3 a 12% en peso de la combinación ignífuga.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combinación ignífuga comprende 60 a 80% en peso del componente a) y 20-40% en peso del componente b).

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de condensación de fenol/aldehído es una novolaca.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de condensación de fenol/aldehído contiene hasta 25% en peso de un agente reticulante.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la resina de condensación de fenol/aldehído se añade hasta 15% en peso de un compuesto metálico.

7.- Procedimiento según la reivindicación

ción 5, caracterizado porque el agente reticulante es un epóxido polifuncional, ácido fosfórico o ácido bórico.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto metálico es un óxido metálico.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora un pigmento blanco en cantidades de 2 a 10 veces la cantidad de fósforo.

10 10.- Procedimiento para preparar composiciones de moldeo poliamídicas ignífugas sin reforzar y sin cargar, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 ABR. 1979

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y COMEJO  
P. P.