



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO	(20) A1
	476.363	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	27-12-78	

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:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
866.323	3-1-78	EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DERIVADARIA
	D 01 F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE NYLON RETARDANTE DE LA LLAMA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
VELSICOL CHEMICAL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
341 East Ohio Street, Chicago, Illinois 60611, Estados Unidos de América-		
(72) INVENTOR (ES)		
Richard Charles Hametz y Peter Herbert Burleigh		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELIZABURU MARQUEZ		(P.- 70.565)

CAMPO DE LA INVENCION

Se describe un procedimiento para preparar una composición de nylon de combustión retardada, o retardante de la llama, compuesta de alrededor de 5 a alrededor de 35 por ciento (en peso) de un producto de condensación derivado de un fenol bromado. Esta composición no forma eflorescencia, muestra una excelente estabilidad térmica, y tiene buenas propiedades físicas.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

Los nylons son materiales termoplásticos resistentes y tenaces que tienen buena resistencia al impacto, a la tracción y a la flexión desde las temperaturas de congelación hasta alrededor de 149°C; tienen también excelentes propiedades de baja fricción y buenas resistividades eléctricas.

La palabra "nylon" es un término genérico para cualquier amida polimera sintética de cadena larga que tiene grupos amida que se repiten como parte integral de la cadena polimera principal.

Algunos nylons se identifican por el número de átomos de carbono de la diamina y el ácido dibásico usados para producirlos; así, por ej. el nylon 6/6 es un polímero producido por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico. Algunos nylons se producen por condensación de una especie reactiva exclusivamente, y generalmente se producen a partir de un aminoácido o una lactama. Estas últimas clases de nylons se identifican usualmente por el número de átomos de carbono que hay en el monómero usado para producirlos; así, por ej. se produce poli(ácido aminocaproico) por polimerización de caprolactama, y se denomina "nylon 6".

1 Algunos nylons corrientes que están disponibles
comercialmente son los nylons 6/6, 6/9, 6/10, 6/12, 6, 8,
5 9, 11 y 12. Los nylons 6 y 6/6 son los más resistentes es-
tructuralmente. Los nylons 6/10 y 11 tienen excelentes pro-
piedades de estabilidad dimensional, eléctrica, y de absor-
ción de humedad. Los nylons 6/6, 6 y 8 pueden soldarse tér-
micamente; y el nylon 8 es capaz de reticularse.

Las propiedades únicas del nylon le han hecho
uno de los polímeros sintéticos de condensación más impor-
10 tantes comercialmente. Las fibras de nylon, por ejemplo,
son más fuertes que cualquiera de las fibras naturales,
tienen una resistencia a la abrasión al menos cuatro veces
más grande que la de la lana, tienen buenas propiedades de
flexibilidad, y no son afectadas por los disolventes usa-
15 dos normalmente en la limpieza en seco. El nylon moldeado
por inyección, por ejemplo, se usa ampliamente para produ-
cir cojinetes y engranajes; es especialmente adecuado para
este uso porque tiene mejores propiedades mecánicas y re-
sistencia a la abrasión que otros termoplásticos, y mejor
20 resistencia química e inferior fricción en seco que muchos
metales comunes en seco.

Hay varias normas sobre inflamabilidad que han
sido promulgadas por el Laboratorio Underwriter en Chica-
go, Illinois; y muchos artículos termoplásticos tienen que
25 cumplir estas normas para ciertas aplicaciones. A pesar de
sus propiedades singulares, el nylon no puede usarse en es-
tos artículos si no tienen el grado necesario de no infla-
mabilidad. Desgraciadamente, es difícil hacer al nylon de
combustión o llama retardada (e incluso cualquier termoplás-
30 tico) sin perjudicar a sus propiedades físicas.

P-

1 Es virtualmente imposible predecir con exactitud
si cualquier composición particular dará un retardo de com-
bustión comercialmente útil al nylon cuando se mezcla con
5 él. Esto es porque no se sabe exactamente qué ocurre duran-
te la pirólisis de polímero de nylon "virgen" y/o la piró-
lisis del polímero de nylon al que se ha añadido el retar-
dante de combustión. Para aumentar la confusión, no se sa-
be por qué mecanismo, o mecanismos, tiene lugar el retardo
de combustión.

10 En un libro editado por Jolles, titulado "Bromi-
ne and Its Compounds" (Academic Press, Nueva York, 1965),
esta confusión es evidente. En las páginas 664-666, el edi-
tor admite que hay una "... falta de conocimiento fundamen-
tal referente a las características de llamas inhibidas y
15 el mecanismo de la inhibición de llama". Dice que la "teo-
ría usual" de la inhibición de la llama, propuesta por
Rosser y sus colaboradores, "... postula que los átomos y
radicales activos (H, OH, O, etc.) responsables de la propa-
gación de la llama se eliminan, probablemente por el HBr,
20 produciéndose especies menos reactivas". Sin embargo, tam-
bién indica la investigación hecha por Creitz respecto a
la eficacia del bromuro de metilo y el bromotrifluorometano
como inhibidores de sistemas de llama por difusión, cuan-
do estos agentes se introducen bien en el lado del combus-
tible o el del oxígeno de la llama. Creitz encontró que el
25 bromuro de metilo y el bromotrifluorometano eran inhibido-
res más eficaces cuando se añadían al lado del oxígeno de
una llama de difusión de hidrógeno o hidrocarburo que cuan-
do se añadía al lado del combustible. Creitz sugería que,
30 como los productos de descomposición del agente extintor no

1 eran inhibidores eficaces, la inhibición podía ocurrir co-
mo resultado de (1) alguna propiedad particular de la molé-
cula del inhibidor, (2) la reacción de la propia molécula
5 del inhibidor con los productos de descomposición del com-
bustible, o (3) posterior reacción del producto de descom-
posición recién formado para producir otros materiales efi-
caces. El editor indica que "la participación de la molécula
la intacta de inhibidor en la reacción de inhibición es
contraria al mecanismo de Rosser, que implica la termina-
10 ción de las reacciones en cadena por átomos de halóge-
no ...".

Muchos autores han sugerido que pueden ocurrir
simultáneamente varios mecanismos durante la inhibición de
la llama. Así, por ejemplo, en un libro de Mascia titulado
15 "The Role of Additives in Plastics" (Halstead Press Divi-
sion de John Wiley & Sons, Nueva York, 1974) el autor indi-
ca que "se dispone de cuatro posibilidades para favorecer el
retardo de combustión en los plásticos ... (1) Recubrir el
área expuesta de permeación reducida al oxígeno, y por lo
20 tanto disminuir la velocidad de las reacciones oxidantes
... (2) Formar grandes cantidades de gases incombustibles
que diluirían el suministro de oxígeno y reducirían la velo-
cidad de la combustión ... (3) Favorecer las reacciones en-
dotérmicas en las regiones expuestas para reducir la tempe-
25 ratura a menos de la que mantendría la ignición ... (4) In-
hibir el proceso de oxidación por radicales libres de modo
que la velocidad de formación de radicales OH^\bullet muy acti-
vos se reduzca ... La mayor parte de los agentes retardan-
tes de llama ejercen su acción por más de uno de los meca-
nismos antes descritos" (en págs. 161-164).

1 Si, en realidad, el postulado de Rosser es correc
to, y el bromuro de hidrógeno generado durante la pirólisis
del polímero "elimina" radicales activos, se podría esperar
que la adición de una fuente de radicales libres activos a
5 un sistema polímero const: tuido por un compuesto retardante
de llama que contiene halógeno podría aumentar la inflamabi
lidad de ese sistema; pero es de suponer que los radicales
libres generados a partir de la fuente de radicales librés
activos competirían con los "radicales activos" generados
10 durante la pirólisis respecto al bromuro de hidrógeno, y se
eliminarían menos de estos "radicales activos" durante la
pirólisis, y la superior concentración de estos "radicales
activos" (que se dice que favorecen la propagación de la
llama) debían aumentar la inflamabilidad. Sorprendentemen
15 te, este efecto no tiene lugar en el poliestireno. Según un
artículo publicado por J. Eichhorn, titulado "Synergism of
Free Radical Initiators whith Self-Extinguishing Additives
in Vinyl Aromatic Polymers", en el Journal of Applied Poly
mer Science, vol. 8, págs. 2.497-2.524, (1964), la cantidad
20 de halógeno necesaria para hacer no inflamables los políme
ros vinílicos aromáticos puede reducirse mucho por adición
de pequeñas cantidades de iniciador de radicales libres. Pa
rece que, al menos en algunos sistemas polímeros, el postu
lado de Rosser no puede explicar satisfactoriamente los fenó
25 menos que ocurren.

Un posible retardante de llama tiene que ser tér
micamente estable, de modo que, durante el tratamiento del
polímero en el que se incorpora, no se pierda del sistema
una cantidad importante del mismo. Sin embargo, si el postu
lado de Rosser es correcto, no puede ser demasiado estable;

1 -porque, presumiblemente, si no desprende halogenuro de hi-
drógeno durante la pirólisis del polímero no retardará la
combustión. Además, la incorporación de cualquier aditivo
5 en un sistema polímero puede alterar los productos de piró-
lisis, la velocidad a la que se devuelve energía al sólido
desde el frente de llama, la velocidad de difusión de los
productos de pirólisis a la superficie, la velocidad de
combustión, o la temperatura de descomposición del sistema.
Incluso si la temperatura a la que se piroliza la matriz de
10 polímero no modificada es sustancialmente superior a la
temperatura a la que un retardante de llama prospectivo
desprende halogenuro de hidrógeno, es posible que la mezcla
de los dos produzca una composición con propiedades modifi-
cadas de tal modo que, durante la pirólisis, no se despren-
de halogenuro de hidrógeno y no se inhibe la llama.
15

La técnica que se refiere al retardo de llama
del nylon es algo confusa. Sin embargo, hay quien dice que
la incorporación de compuestos que contienen halógeno en
el nylon aumenta, en lugar de disminuir, su inflamabili-
20 dad. Así, por ejemplo se dice que "... el proceso de com-
bustión que tiene lugar en el nylon no se comprende tan
bien como para algunos sustratos tales como el algodón ...
Aparentemente, se produce una rotura de enlaces al azar
más bien que una despolimerización hasta alrededor de
25 370°C. Stepniczka (1973), así como Strauss y Wall (1958)
han llegado a la conclusión de que los primeros estudios
sobre pirólisis, particularmente los de Strauss y Wall, no
conducen a una reacción de disociación puramente homo-
lítica ..." K.B. Gilleo, "Industrial Engineering and Che-
30 mistry, Product Research and Development" Vol 13, nº 2,

1 págs. 139 y sig. (1974). Este autor presenta datos que in-
dicar que los índices de oxígeno para composiciones de nylon
6 que comprenden seis por ciento de compuestos de organobromo
son menores que los de nylon 6 "virgen" (que no
5 contiene retardante de combustión). Llega a la conclusión
de que "... la adición de compuesto de fósforo al nylon
disminuye frecuentemente el valor de IO (índice de oxígeno)
y aumenta la inflamabilidad global ... Los compuestos
de halógenos, capaces de formar HX, por pirólisis, también
10 disminuyen los valores del IO".

T.J. Reardon y R.H. Barker describieron un fenómeno
similar en las págs. 1.903-1.917 del Journal of Applied
Polymer Science, Vol. 18 (1974). Los autores admiten
que "... no se comprende claramente la pirólisis del
15 nylon 6. Aunque varios investigadores ... han estudiado la
descomposición térmica de poliamidas, los diferentes procedimientos
experimentales y de instrumentación usados han dado como
resultado muchos mecanismos de descomposición discordantes ...".
Los autores discuten los resultados de la investigación que
20 habían realizado sobre los efectos que algunos compuestos
orgánicos muy bromados tenían sobre la pirólisis del nylon.
Aseguran que la caprolactama es el producto principal de la
descomposición térmica del nylon 6 (y sigue siendo el
producto principal de descomposición aunque las composiciones
25 de nylon 6 se mezclen con los retardantes de llama bromados
estudiados), que tiene lugar una reacción en fase condensada
entre el nylon 6 y estos retardantes de llama de organobromo,
y que estos retardantes de llama disminuyen la energía de
activación del sistema de nylon 6 y disminuyen su temperatura
30 de descomposición.

1 - Concluyen que "... los simples compuestos de organobromo
no son buenos candidatos para uso como retardantes de com-
bustión para el nylon 6".

5 Así, los expertos en la técnica del retardo de
llama del nylon han aprendido, por ejemplo, que no deben
intentar usar muchos compuestos de organobromo disponibles
en el comercio para retardar la combustión del nylon. Esto
hace difícil de satisfacer su requerimiento de un nylon de
combustión retardada; y esta dificultad se hace mayor por
10 el hecho de que la composición que buscan, no sólo tiene
que retardar la combustión del nylon, sino que tampoco de-
be perjudicar a las propiedades físicas del nylon en grado
demasiado importante ni hacer que la composición de nylon
forme eflorescencia.

15 Para que sea comercialmente útil, una composi-
ción retardante de llama prospectiva no debe ni volatili-
zarse de la matriz de polímero durante su tratamiento, ni
exudar a la superficie una vez extruida la matriz de polí-
mero. Así, por ejemplo, la composición no puede formar
20 agregados saliendo de la matriz de polímero por precipita-
ción o cristalización por envejecimiento; si lo hace, ocu-
rre "caleamiento", y deja una película fina de depósitos
de aditivo. Así, por ejemplo, la composición no ha de ser
extraíble por líquidos con los que la composición polímera
25 portadora pueda entrar en contacto durante las operaciones
de acabado, y no ha de exudar durante el uso del material
polímero extruido; estos dos fenómenos son conocidos como
"sangrado" y "eflorescencia", respectivamente. El sangrado
y la eflorescencia tienen varios efectos perjudiciales:
30 producen efectos estéticamente inadmisibles, contaminan los

1 líquidos y otros productos que se ponen en contacto con el
componente polímero, y disminuyen la concentración de la
composición en el polímero.

5 No parece que haya demasiada bibliografía que in-
tente describir el mecanismo (o mecanismos) de la eflores-
cencia. Se sospecha que ello se debe a que la eflorescen-
cia es un fenómeno enigmático e impredecible.

10 En la mayoría de los plásticos, una alta concen-
tración de un aditivo en el plástico aumenta la probabili-
dad de que ocurra eflorescencia. Sin embargo, en las compo-
siciones de poli(cloruro de vinilo) es más probable que
ocurra la eflorescencia a las concentraciones bajas de adi-
tivos. Véase, por ejemplo las págs. 133-134 de "Vinyl and
Allied Polymers", Vol. 2 (CRC Press, Cleveland, Ohio,
15 1971).

20 La eflorescencia ocurrirá si el aditivo no es
"compatible" con la matriz de polímero. Así, por ejemplo la
técnica anterior describe que "los fenómenos de sangrado y
eflorescencia están evidentemente relacionados con la ciné-
tica de difusión y por consiguiente dependen de parámetros
tales como la compatibilidad del aditivo con el polímero,
el tamaño molecular del aditivo, las interacciones físico-
químicas entre las moléculas de aditivo y de polímero, la
configuración de las cadenas del polímero y los huecos in-
termoleculares, etc.". Masica, "The Role of Additives in
25 Plastics", op. cit. pág. 6.

30 La "Encyclopedia of Polymer Science and Technolo-
gy", Vol. 2 (Interscience, Nueva York, 1965) enseña que
"la eflorescencia es una exudación visible causada por un
lubricante, plastificante, etc. sobre la superficie de un

1 -polímero (1). Usualmente es el resultado de la incompatibi-
lidad del aditivo con el polímero o de la exclusión del
aditivo o del polímero de bajo peso molecular al tener lu-
gar la cristalización del polímero" (en la pág. 531).

5 Si es correcta la teoría de que la incompatibili-
dad de un aditivo con la matriz del polímero causa la eflo-
rescencia, ello ayudaría a explicar por qué tantos aditi-
vos retardantes de combustión forman eflorescencias en sis-
temas termoplásticos: muy pocos de ellos son verdaderamente
10 compatibles con las matrices de polímeros. En un artículo
que aparece en las páginas III-211 a III-213 del "Polymer
Handbook", segunda edición (John Wiley and Sons, Nueva
York, 1975), L. Bohn indica que "la compatibilidad ... se
refiere a la miscibilidad, a escala íntima del polímero,
15 de polímeros en estado sólido. Tal miscibilidad sólo tendrá
lugar si la energía libre de Gibbs de mezcla ... es negati-
va. El término de entropía ... es insignificante en la mez-
cla de especies de alto peso molecular. La entalpía de la
mezcla ... es normalmente positiva en un grado tal que com-
20 pensa sobradamente el término de entropía, dando en general
como resultado una energía desfavorable de mezcla para las
mezclas de polímeros. La compatibilidad real es por lo tan-
to un caso raro, especialmente en estado sólido".

25 Las composiciones de poli(óxido de fenileno) tie-
nen excelentes propiedades de inflamabilidad, siendo en ge-
neral autoextinguibles. Sin embargo, como son generalmente
de naturaleza polímera, los expertos en la técnica no han
intentado utilizarlas para producir termoplásticos de com-
bustión retardada, no eflorescentes que comprenden una pe-
queña proporción de poli(óxido de fenileno). Estos poli(óxi

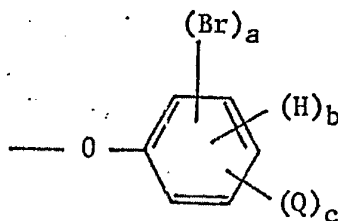
1 - dos de fenileno) están ampliamente descritos en la biblio-
grafía. Véase, por ejemplo Nippon Kagaku Kaishi, 1976 (10)
págs. 1.608-1.614 (polimerización de 2,4,6-tribromofenola-
5 to de sodio en presencia de sulfóxido de dimetilo, Journal
of the American Chemical Society, 1960 (82), págs. 3.632-
-3.634 (polimerización de la sal de plata de 2,4,6-tribro-
mofenol por medio de yodo), Bulletin of the Chemical So-
ciety of Japan, 1962 (35), págs. 1.958-1.965 (reacción de
10 peróxido de benzoilo con varios fenoles sustituidos), pa-
tente británica 999.134, expedida el 21 de julio de 1965
(preparación de varios polímeros de óxido de fenileno halo-
genado calentando 4-halogenofenóxicos en un disolvente ce-
tónico), patente de los EE.UU. nº 3.361.851 [mezcla de una
poliolefina y un poli(óxido de fenileno)], patente de los
15 EE.UU. 3.379.792 (mezcla de poli(óxido de fenileno) y des-
de 0,1 a 25 por ciento de una poliamida), patente de los
EE.UU. nº 3.383.435 (mezcla de un poli(éter de fenileno) y
una resina de estireno), patente de los EE.UU. nº 3.639.499
[mezcla de una resina de hidrocarburo de alto punto de fu-
20 sión y un poli(éter de fenileno)], patente de los EE.UU.
nº 3.639.506 [que describe que "... la mezcla de un
poli(éter de fenileno) con una resina de estireno destruye
la retardancia de combustión de los poli(éteres de fenile-
no)], patente de los EE.UU. nº 3.660.531 (mezclas de po-
25 li(óxido de fenileno) con homopolímeros y copolímeros de
butadieno), etc. Hay otras muchas referencias a la técnica
anterior, tanto de EE.UU. como de otros países, que descri-
ben composiciones de poli(óxido de fenileno).

La firma solicitante ha descubierto que, a pesar
de las enseñanzas de la técnica anterior, que deben aumen-

1 tar la inflamabilidad del nylon y causar eflorescencia
 cuando se incorporan en el nylon, el uso de cierto poli-
 (óxido de fenileno) bromado en el nylon da inesperadamente
 una composición de nylon única que tiene buenas propieda-
 5 des de inflamabilidad, no causa eflorescencia, y tiene una
 excelente estabilidad térmica.

RESUMEN DE LA INVENCION

Según esta invención, se proporciona una composi-
 ción de nylon de llama retardada, que no causa eflorescencia,
 10 compuesta de alrededor de 5 a alrededor de 35 por
 ciento (en peso) de un producto de condensación derivado
 de fenol bromado por desplazamiento de bromo de dicho fe-
 nol, en el que (a) dicho fenol está seleccionado del grupo
 que consta de tribromofenol, tetrabromofenol, pentabromofe-
 15 nol y sus mezclas; (b) dicho producto de condensación tie-
 ne una unidad estructural que se repite de fórmula



20 en la que a es un número entero de alrededor de 0 a alrede-
 dor de 4, b es un número entero de alrededor de 0 a alrede-
 dor de 2, c es un número entero de alrededor de 1 a alrede-
 25 dor de 5, a más b más c es igual a 5, Q es un enlace mono-
 valente de un átomo de carbono en el núcleo aromático de
 dicha unidad estructural que se repite a un átomo de oxíge-
 no unido a un núcleo aromático, y las unidades polímeras
 que contienen dicha unidad estructural que se repite com-
 prenden al menos 80 por ciento (en peso) de dicho producto.

1 (c) dicho producto de condensación contiene de alrededor
de 17 a alrededor de 31 por ciento (en peso) de carbono
elemental, de alrededor de 0 a alrededor de 1,0 por ciento
5 (en peso) de hidrógeno elemental, de alrededor de 3 a alre-
dedor de 8 por ciento (en peso) de oxígeno elemental, y al
menos 60 por ciento (en peso) de bromo elemental; y (d) di-
cho producto de condensación tiene un peso molecular de al
menos 750, y una o más unidades polímeras que contienen al
10 menos cuatro núcleos aromáticos por unidad comprenden al
menos alrededor del 80 por ciento (en peso) de dicho pro-
ducto.

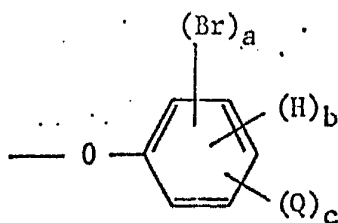
REALIZACIONES PREFERIDAS

La estabilidad térmica de la composición de esta
invención es inesperadamente excelente. Cuando el producto
15 de condensación descrito anteriormente se incorpora, por
ejemplo, en un poliéster, la composición resultante tiene
una estabilidad térmica que es de mediocre a mala. Sin em-
bargo, cuando este producto de condensación se incorpora
en nylon, la composición resultante muestra una excelente
20 estabilidad térmica.

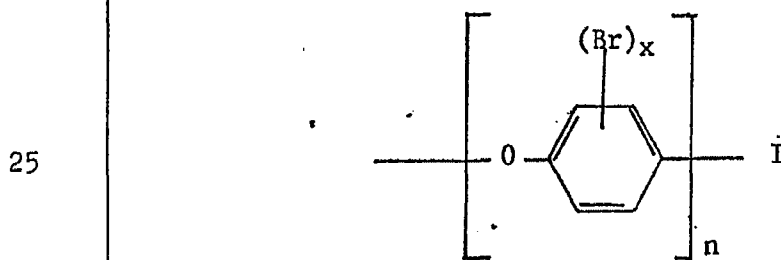
Las propiedades físicas de la composición de es-
ta invención son sustancialmente mejores que la mayoría de
las composiciones de nylon de llama retardada que hay dis-
ponibles hoy en el comercio. El retardante de llama que se
25 usa hoy más ampliamente en el nylon es Dechlorane 515[®],
un compuesto cicloalifático policlorado vendido por Hooker
Chemical Corporation de Niagara Falls, Nueva York. Las re-
sistencias a la tracción y las resistencias al impacto
Izod de las composiciones de nylon de esta invención son
30 sustancialmente mayores que las de composiciones de nylon

1 comparables que comprenden Dechlorane 515[®].

El producto de condensación tiene una unidad es-
 5 tructural que se repite de fórmula



10 donde a es un número entero de alrededor de 0 a alrededor
 de 4, b es un número entero de alrededor de 0 a alrededor
 de 2, c es un número entero de alrededor de 1 a alrededor
 de 5, a más b más c es igual a 5, y Q es un enlace monova-
 lente desde un átomo de carbono del núcleo aromático de di-
 cha unidad estructural que se repite a un átomo de oxígeno
 15 unido a un núcleo aromático. Este enlace monovalente puede
 estar en cualquier lugar sobre los núcleos aromáticos de
 la composición en que había un enlace carbono-bromo; se
 forma por desplazamiento de bromo. Así, por ejemplo, puede
 estar en una posición para con respecto al enlace oxígeno-
 20 -carbono. Una unidad estructural que se repite que tiene
 este enlace para puede representarse por la fórmula



25 donde x es 1, 2, 3 ó 4 (y preferiblemente es 2 ó 3); esta
 unidad que se repite forma cadenas lineales. Así, en otros
 casos en que c es 1, el enlace monovalente puede existir

1 en la posición orto (estructura II).

Así, pues, el enlace puede existir tanto en las posiciones orto como para cuando c es 2 (estructura III); y puede existir en orto, orto y para con respecto al enlace carbono-oxígeno cuando c es 3 (estructura IV).

5 El producto de condensación puede contener otras unidades estructurales que se repiten que contienen enlaces monovalentes formados por el desplazamiento de bromo. Dichos enlaces monovalentes pueden existir sobre algunas unidades que se repiten, en ambas posiciones orto, las posiciones orto y meta, las posiciones para y meta, las posiciones para y ambas meta, las posiciones orto y ambas meta, ambas posiciones orto y una o ambas posiciones meta, las posiciones orto, meta y para, etc.

15 El producto de condensación retardante de llama usado en la composición de nylon de esta invención contiene al menos una de las unidades estructurales que se repiten denominadas I, II, III y IV. Al menos alrededor del 80 por ciento (en peso) de este producto se compone de cadenas de polímero que contienen una o más de estas unidades.

20 La composición retardante de llama es un producto de condensación de un fenol bromado seleccionado del grupo que consta de tribromofenol, tetrabromofenol, pentabromofenol, y sus mezclas. Se prefiere que el fenol bromado esté seleccionado del grupo que consta de tribromofenol y tetrabromofenol; y lo más preferido es que el fenol bromado sea tribromofenol.

25 El producto de condensación retardante de llama usado en esta invención tiene un peso molecular de al menos alrededor de 750, y una o más unidades polímeras que

1 — contienen al menos cuatro núcleos aromáticos por unidad
comprenden al menos alrededor de 80 por ciento (en peso)
del producto. El peso molecular del producto se determina
según el método de osmometría en fase vapor especificado
5 por el ensayo ASTM D2503-67.

El producto de condensación retardante de com-
bustión contiene de alrededor de 17 a alrededor de 31 por
ciento en peso de carbono, de alrededor de 0 a alrededor
de 1,0 por ciento en peso de hidrógeno elemental, de alre-
10 redor de 3 a alrededor de 8 por ciento en peso de oxígeno
elemental, y al menos alrededor de 60 por ciento en peso
de bromo elemental. Se prefiere que dicho producto de con-
densación contenga de alrededor de 62 a alrededor de 66
por ciento en peso de bromo elemental.

15 Se prefiere que el producto de condensación re-
tardante de llama usado en la composición de nylon de es-
ta invención tenga una resistencia al impacto Izod con en-
talladura de menos de alrededor de 0,027 metros-kilogramo
por centímetro (ASTM D256), y un alargamiento de menos de
20 alrededor de 2,0 por ciento y una resistencia a la trac-
ción de menos de alrededor de 14 kilogramos por centímetro
cuadrado (ASTM D638).

En una de las realizaciones preferidas, el pro-
ducto de condensación retardante de llama contiene menos
25 de alrededor de 200 núcleos aromáticos, y tiene una visco-
sidad intrínseca (en tetrahidrofurano a 25 grados centígra-
dos) de menos de alrededor de 1,8.

El producto de condensación retardante de llama
puede prepararse por cualquiera de varios métodos muy cono-
cidos por los expertos en la técnica. En general, el fenol
30

1 bromado se pone en contacto con una cantidad eficaz de
agente activador y se deja condensar durante un período de
hasta alrededor de 48 horas a una temperatura de hasta al-
rededor de 450 grados centígrados. Los agentes activadores
5 adecuados incluyen, sin limitación, calor, luz, peróxidos
orgánicos e inorgánicos tales como peróxido de benzoilo,
peróxido de hidrógeno, peróxido de dimetano-sulfonilo, pe-
róxido de lauroilo, peróxido de caprililo, peróxido succí-
nico, peróxido de acetilo, peróxido de para-terc-butyl-ben-
10 zoilo, peróxido de carbonato de terc-butylperoxiisopropilo,
peróxido de hidroxihexilo, peróxido de ciclohexano, peró-
xido de 2,5-di(peroxibenzoato) de 2,5-dimetilhexano, poró-
xido de peracetato de terc-butilo, peróxido de diperftala-
to de di-terc-butilo, peróxido de perbenzoato de terc-butí-
15 lo, y similares; compuestos azoicos, tales como azobisiso-
butironitrilo, por ejemplo; persulfatos, tales como persul-
fato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de so-
dio; hipocloritos; ferricianuros; cloruro férrico; óxidos
metálicos, tales como óxido de plomo, óxido de mercurio,
20 óxido de plata, y similares; halógenos, tales como yodo,
bromo y cloro; tetraacetato de plomo; bismutato de sodio;
etc. En general, puede usarse cualquiera de los activado-
res conocidos para promover la iniciación de cadena por ra-
dicales libres.

25 alternativamente, se puede usar una sal metálica
del fenol bromado con los agentes activadores. Las sales
adecuadas que pueden emplearse incluyen, sin limitación,
las sales de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magne-
sio, calcio, estroncio, bario, zinc y estaño del fenol bro-
30 mado. También pueden usarse otros fenolatos muy conocidos

1 por los expertos en la técnica.

El fenol bromado (o la sal metálica derivada) puede ponerse en contacto con el agente activador en estado sólido. Alternativamente se puede efectuar la polimerización del fenol bromado (o su sal) en un disolvente adecuado. Puede usarse cualquiera de los disolventes conocidos por los expertos en la técnica; incluyen, sin limitación, el agua, dimetilsulfóxido, acetona, hexano, metanol, etanol, propanol, butanol, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, etc. Pueden emplearse también disoluciones de sales acuosas en las que la sal está seleccionada del grupo que consta de cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estroncio, cloruro de potasio, cloruro de litio, cloruro de sodio, y similares. Pueden usarse mezclas de disolventes orgánicos y agua; así, son adecuadas las disoluciones en acetona acuosa, benceno y agua, disolución acuosa alcalina y compuestos orgánicos insolubles en agua (tales como alcohol octílico, tolueno y heptano), tetracloruro de carbono y agua, alcohol amílico y agua, y similares. Otros disolventes adecuados muy conocidos en la técnica incluyen el alcanfor, la parafina, el dióxido de azufre, la anilina, anilina y agua, ácido benzoico y agua, hexano y agua, isopentano, metilciclohexano y agua, metilpentano y agua, naftaleno y agua, octano, piperidina y agua, piridina y agua, trietilamina y agua, y similares. En general, cualquiera de los disolventes orgánicos o acuosos en los que el fenol o sus sales se sabe que son solubles pueden usarse para preparar el producto de condensación retardante de llama.

30
02019

Uno de los muchos métodos que pueden usarse para

1 preparar el producto de condensación comprende disolver un
hidróxido de metal en agua, y añadir, a la disolución así
formada, agente activador y el fenol bromado; después, la
mezcla de reacción se mantiene a una temperatura específica
5 da.

En este método puede usarse un agente emulsionante
que es capaz de dispersar el fenol bromado en la disolución
de hidróxido, de modo que el tamaño medio de partícula (diá-
metro) de las moléculas de fenol sea de alrededor de 1 mi-
10 cra a alrededor de 1,0 milímetro. Así por ejemplo, puede
usarse dodecil-sulfato de sodio. Cuando se usa un agente
emulsionante, ha de haber presente de alrededor de 0,1 a al-
rededor de 5,0 por ciento del mismo (en peso del agua en la
disolución de hidróxido) en la mezcla de reacción. El agen-
15 te emulsionante puede añadirse antes, al mismo tiempo, o
después de la adición del fenol bromado a la mezcla de reac-
ción.

En este método puede usarse un hidróxido de metal
alcalino o alcalino-térreo. Se prefiere usar un hidróxido
20 de metal seleccionado del grupo que consta de hidróxido de
sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio; el más
preferido es el hidróxido de sodio. Se emplea de alrededor
de 0,5 a alrededor de 5,0 moles del hidróxido por litro de
agua. Se prefiere usar de alrededor de 1 a alrededor de 3
25 moles de hidróxido por litro de agua; lo más preferido es
usar alrededor de 2 moles del hidróxido por litro de agua.

El fenol bromado descrito anteriormente se añade
a la mezcla de reacción a una concentración de desde alrede-
dor de 0,5 a alrededor de 5 moles por litro de agua para
30 preparar la disolución de hidróxido en este método. Se pre-

1 fiere usar de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de fenol por litro de agua. Lo más preferido es que la concentración sea de alrededor de 2 moles de fenol por litro de agua.

5 En este método, aunque no es esencial, puede añadirse disolvente orgánico a la mezcla de reacción; puede usarse cualquiera de los disolventes orgánicos enumerados anteriormente. Cuando se usa disolvente orgánico, se prefiere emplear de 1 a alrededor de 20 partes del mismo (del volumen de agua usado para hacer la disolución de hidróxido).
10 Es más preferido usar de alrededor de 3 a alrededor de 10 por ciento de disolvente orgánico en este procedimiento; y lo más preferido es usar de alrededor de 4 a alrededor de 8 por ciento de disolvente orgánico. Algunos de los disolventes orgánicos preferidos incluyen tolueno, benceno, cloroformo, bencenos clorados y similares.
15

El agente activador se pone en contacto con la mezcla de reacción después de que todos los demás componentes estén presentes en este procedimiento. Cuando el agente activador es sólido, líquido o gaseoso, se usan al menos 1×10^{-5} moles del mismo (basado en la cantidad de agua usada para hacer la disolución de hidróxido); se prefiere usar de alrededor de 0,01 a alrededor de 0,1 moles de estos agentes activadores.
20

Una vez que el agente activador se ha puesto en contacto con la mezcla de reacción, ésta se mantiene a una temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 180 grados centígrados durante alrededor de 5 a alrededor de 300 minutos en este procedimiento. Se prefiere mantener la mezcla de reacción a una temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 100 grados centígrados durante alrededor de 15 a al-
25
30

1 alrededor de 120 minutos. Lo más preferido es mantener la mezcla de reacción a una temperatura de alrededor de 45 a alrededor de 65 grados centígrados durante alrededor de 20 a alrededor de 40 minutos.

5 En este procedimiento, se prefiere que la reacción se efectúe a una presión de alrededor de 1,0 a alrededor de 20 atmósferas. Es más preferible usar una presión de alrededor de 1,0 atmósfera durante la reacción.

10 La composición de nylon con retardante de llama de esta invención contiene alrededor de 5 a alrededor de 35 por ciento (en peso) del producto de condensación retardante de llama citado anteriormente. Se prefiere que contenga alrededor de 9 a alrededor de 22 por ciento (en peso) de dicho producto de condensación retardante de llama.

15 La composición de nylon de llama retardada de esta invención puede contener también agentes mejoradores que, cuando se usan con dicho producto de condensación, favorecen un efecto de cooperación entre ellos y por ello mejoran la retardancia de llama de la composición de nylon resultante en comparación con la retardancia de llama de composiciones de nylon que contienen cualquiera de los componentes sólo. Los expertos en la técnica están familiarizados con estos agentes mejoradores.

25 Algunos de los agentes mejoradores bien conocidos para los expertos en la técnica incluyen los óxidos y halogenuros de metales de los grupos IVA y VA de la Tabla Periódica, tales como los óxidos y halogenuros de antimonio, bismuto, arsénico, estaño, plomo y germanio; oxiclорuro de antimonio, cloruro de antimonio, óxido de antimonio, óxido estánnico, cloruro estánnico, óxido arsenioso, cloruro arse-

1 nioso y similares, son agentes mejoradores muy conocidos en
la técnica. Otros agentes mejoradores muy conocidos por los
expertos en la técnica son los compuestos inorgánicos y or-
gánicos de fósforo, nitrógeno, boro, y azufre; así pues, por
5 ejemplo el fosfato de trifenilo, fosfato de amonio, borato
de zinc, tiourea, urea, sulfuro estánnico, y similares, son
agentes mejoradores adecuados. Los óxidos y halogenuros de
titanio, vanadio, cromo, magnesio se usan también como agen-
tes mejoradores, así como los hidratos de estos compuestos;
10 así pues, pueden usarse dióxido de titanio, cloruro de tita-
nio, pentóxido de vanadio, bromuro crómico, óxido mangano-
so, trióxido de molibdeno, molibdato de amonio, hidrato de
óxido estannoso, hidrato de plomo, y sus combinaciones. Mu-
chos compuestos de antimonio, tanto orgánicos como inorgáni-
cos, son útiles como agentes mejoradores; el sulfuro de an-
15 timonio, antimonito de sodio, antimonito de potasio, butira-
to de antimonio, valerato de antimonio, caproato de antimo-
nio, heptilato de antimonio, caprilato de antimonio, pelar-
gonato de antimonio, caprato de antimonio, cinamato de anti-
20 monio, anisato de antimonio, antimonito de tris(n-octilo),
antimonito de tris(2-etilhexilo), antimonito de tribencilo,
antimonito de trimetilol propano, antimonito de pentaeritri-
ta, antimonito de glicerina, y compuestos que por descompo-
sición (por ejemplo por ignición) producen óxido de antimo-
25 nio, son muy conocidos en la técnica como agentes mejorado-
res.

Los agentes mejoradores preferidos son los óxidos
de antimonio, arsénico y bismuto. Los agentes mejoradores
más preferidos son los óxidos de antimonio. El agente mejo-
rador más preferido es el trióxido de antimonio.

1 Cuando se incorpora agente mejorador en la composi-
ción de nylon con retardante de llama de esta invención,
puede usarse 1 a alrededor de 20 por ciento del mismo (con
5 respecto al peso combinado del nylon, retardante de combus-
tión y agente mejorador). Se prefiere emplear alrededor de
3 a alrededor de 10 por ciento en peso de agente mejorador.

 También está comprendido dentro del alcance de la
presente invención emplear otros materiales en las composi-
ciones de nylon de la invención, cuando se desea lograr un
10 resultado final particular. Tales materiales incluyen, sin
limitación, favorecedores de adhesión; antioxidantes, agen-
tes antiestáticos; agentes antimicrobianos; colorantes;
otros retardantes de llama (además del producto de condensa-
ción retardante de llama descrito aquí); estabilizantes tér-
15 micos; estabilizantes contra la luz; cargas; agentes refor-
zantes; y otros materiales muy conocidos para los expertos
en la técnica que se han usado, o podían usarse, con compo-
siciones de nylon y que se describen, por ejemplo en Modern
Plastics Encyclopedia, Vol. 52, nº 10A, McGraw-Hill, Inc.,
20 Nueva York, Nueva York (1975). Dicha enciclopedia se incor-
pora aquí en su totalidad como anterioridad a esta descrip-
ción.

 Los materiales antes descritos que pueden incorpo-
rarse en las composiciones de nylon de esta invención pue-
den emplearse en cualquier cantidad que no perjudique sustan-
25 cialmente a las propiedades de estas composiciones. Así, la
cantidad usada puede ser cero por ciento, basada en el peso
total de la composición, y hasta el tanto por ciento al que
la composición puede aún clasificarse como un plástico. En
30 general, tal cantidad será desde alrededor de 0% a alrededor

1 de 80%.

5 Todos los nylons modificados que comprenden desde
alrededor de 5 a alrededor de 35 por ciento en peso del pro
ducto de condensación retardante de llama descrito anterior
mente están dentro del alcance de esta invención. Así, por
ejemplo los nylons modificados descritos en las páginas 410
y siguientes de Nylon Plastics, John Wiley and Sons, Nueva
York, Nueva York (1973) están comprendidos dentro del alcan
ce de esta invención si contienen de alrededor de 5 a alre
10 dedor de 35 por ciento de dicho producto de condensación.
Así pues, sin limitación, un nylon que comprende de alrede
dor de 5 a alrededor de 35 por ciento (en peso) de dicho pro
ducto de condensación retardante de llama y que tiene una
forma física modificada (tal como gránulos que son nominal
15 mente cilíndricos o rectangulares con lados, longitudes o
diámetros de alrededor de 1,5 a alrededor de 3,0 milímetros,
polvos con diámetros de alrededor de 10 a alrededor de 100
micras, y los nylons microcristalinos con diámetros de alre
dedor de 50 a alrededor de 100 angstroms), un nylon con una
20 estructura química modificada creada por técnicas de copoli
merización conocidas en la técnica, un nylon con una estruc
tura física modificada causada por adición de colorantes y
modificadores de tratamiento (tales como pigmentos y colo
rantes, lubricantes exteriores, agentes de desmoldeo, agen
25 tes nucleantes, espesantes de viscosidad, agentes de expan
sión, plastificantes, cargas y agentes reforzantes, auxilia
res de lubricidad, auxiliares antiestáticos, y similares),
y un nylon con una estructura química modificada causada
por el uso de modificadores de propiedades químicas (tales
30 como sistemas antioxidantes, estabilizantes, retardantes de

1 combustión distintos de los descritos en la memoria, etc.)
están todos ellos comprendidos dentro de esta invención si
contienen de alrededor de 5 a alrededor de 35 por ciento
(en peso) de dicho producto de condensación.

5 El nylon reforzado con vidrio que comprende de al-
rededor de 6 a alrededor de 60 por ciento (en peso) de fibra
de vidrio y la composición de nylon de esta invención, está
comprendido dentro del alcance de esta invención. Las fibras
de vidrio usadas para hacer esta composición pueden tratar-
10 se con agentes de unión muy conocidos por los expertos en
la técnica, de modo que el nylon se una fuertemente a la su-
perficie del vidrio. Los materiales compuestos de nylon re-
forzado con vidrio de esta invención tienen excelentes pro-
piedades de absorción de agua, estabilidad dimensional, con-
15 tracción en molde, y resistencia a la fluencia.

Las composiciones de nylon reforzado con amianto
que contienen de alrededor de 6 a alrededor de 60 por cien-
to (en peso) de amianto y la composición de nylon con retar-
dante de llama de esta invención están también abarcadas
20 por esta invención.

Las mezclas polímeras de la composición de nylon
de esta invención con otras composiciones plásticas están
dentro del alcance de esta invención. Incluyen, sin limita-
ción, mezclas con nylon que no comprende el producto de con-
25 densación aquí descrito, mezclas fundidas con polímeros de
hidrocarburo incompatibles tales como polietileno, mezclas
con copolímeros de etileno, éster de acrilato de alcohol, y
mezclas con copolímeros de etileno/ácido carboxílico no sa-
turado, y similares. Incluyen también las composiciones
30 creadas injertando polímeros sobre la composición de nylon

1 aquí descritas, copolímeros de bloques, y en general todas
las combinaciones y permutaciones conocidas por los exper-
tos en la técnica. Se prefiere que las composiciones de mez-
clas de nylon de esta invención contengan al menos 25 por
5 ciento (en peso) de la composición de nylon con retardante
de llama descrita anteriormente.

Los expertos en la técnica idearán otras muchas
aplicaciones y modificaciones de las composiciones de nylon
con llama retardada de esta invención; se pretende que es-
tén comprendidas dentro del alcance de esta invención.
10

Los siguientes ejemplos se aportan con el único
fin de ilustrar adicionalmente, y no están destinados a ser
limitaciones de la invención descrita. Si no se especifica
otra cosa, todas las partes son en peso, todos los pesos
15 son en gramos, todas las temperaturas son en grados centí-
grados, y todos los volúmenes son en mililitros.

PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE CONIENSACION RETARDANTE DE

LLAMA

EJEMPLO I

20 Se introdujeron doscientos mililitros de cloroformo
en un matraz de un litro, de tres bocas y fondo redondo,
provisto de agitación mecánica, embudo de adición, condensa-
dor de reflujo, y barrido con nitrógeno. Se añadieron al
cloroformo dieciséis gramos y medio de 2,4,6-tribromofenol.
25 Después, 2,8 gramos de hidróxido de potasio se disolvieron
en 100 mililitros de agua, y esta disolución se añadió des-
pués a la mezcla de reacción. Se preparó una disolución
acuosa de ferricianuro de potasio; 1,6 gramos del ferricia-
nuro de potasio se disolvieron en 100 mililitros de agua.
30 Esta disolución se añadió, durante un período de una hora,

1 a la mezcla de reacción. Después, la mezcla de reacción se
mantuvo a temperatura ambiente y se agitó durante 4,5 horas.
Después, la mezcla de reacción se vertió en un embudo de se-
paración. La fase de cloroformo del fondo se dejó caer di-
5 rectamente en metanol agitando vigorosamente. El precipita-
do blanco que se formó se filtró y se secó. Este producto
se reblandecía a una temperatura de alrededor de 220 a alre-
dedor de 240 grados centígrados. Tenía una viscosidad in-
trínseca (en cloroformo, a 26 grados centígrados) de 0,050-
10 decilitros por gramo.

EJEMPLO II

En un matraz de 1 litro, de tres bocas y de fondo
redondo, provisto de agitación mecánica, condensador de re-
flujo, y barrido de nitrógeno, se introdujeron 100 milili-
15 tros de 1,2,4-triclorobenceno. Después, se añadieron con
agitación 58,7 gramos de pentabromofenol; y después se aña-
dieron 2,9 gramos de peróxido de benzoilo a la mezcla de re-
acción. Se preparó una disolución de hidróxido de potasio
(6,8 gramos de KOH en 100 mililitros de agua); y esta diso-
20 lución se añadió rápidamente a la mezcla de reacción. Se
añadieron después dos mililitros de dimetil-sulfóxido y cua-
tro mililitros de dimetil-formamida a la mezcla de reacción,
causando un suave desprendimiento de calor. La agitación se
continuó a temperatura ambiente durante cinco horas. La mez-
25 cla de reacción se vertió después en un embudo de separa-
ción. La capa de 1,2,4-triclorobenceno (la inferior) se de-
jó caer después directamente en acetona agitada vigorosamen-
te. El producto precipitado se disolvió en 100 mililitros
de tetrahidrofurano y se volvió a precipitar en 450 milili-
30 tros de acetona. El producto tenía un punto de reblandeci-

1 miento de alrededor de 290 grados centígrados.

EJEMPLOS III-VI

Estos experimentos se efectuaron sustancialmente según el procedimiento descrito en el ejemplo I, pero se usaron diferentes catalizadores y/o diferentes fenoles bromados (o mezclas de ellos). Los resultados de estos experimentos se dan en la tabla I. En los ejemplos III y IV se empleó 2,4,6-tribromofenol como reaccionante. En los ejemplos V y VI se empleó pentabromofenol.

10

TABLA I

Ejemplo número	Catalizador (10% en moles)	Rendimiento de polímero, %	Punto de reblandecimiento, °C	Viscosidad intrínseca (25°C cloroformo, decilitros/gramo)
15 III	$K_3Fe(CN)_6$	80	240 - 250	0,050
IV	Peróxido de benzoilo	100	225 - 250	0,050
V	$K_3Fe(CN)_5$	10	290	0,0
VI	Peróxido de benzoilo	86	290	0,0

EJEMPLOS VII y VIII

20 Se siguió sustancialmente el procedimiento descrito en el ejemplo I, con la excepción de que se emplearon como reaccionante cantidades equimolares de 2,4,6-tribromofenol y pentabromofenol. En el ejemplo VII se empleó ferricianuro de potasio como catalizador (10% en moles); se obtuvo un rendimiento de 12 por ciento de un producto con un punto de reblandecimiento de alrededor de 210 a alrededor de 220 grados centígrados. En el ejemplo VIII se empleó peróxido de benzoilo como catalizador (10% en moles); se obtuvo un rendimiento de 98 por ciento de un producto con un punto de reblandecimiento de 250 grados centígrados y una viscosidad

30

02019

1 intrínseca de 0,032 decilitros por gramo (a 25 grados centí
grados en cloroformo).

EJEMPLO IX

5 Dos mil mililitros de agua, 164 gramos de hidróxi-
do de sodio, 10,7 gramos de "Emulsifier 334" (un emulsionan
te de aril-poliéster vendido por Milliken Chemical Corpora-
tion), 0,7 gramos de dodecil-sulfato de sodio, y 1.324 gra-
mos de 2,4,6-tribromofenol, se introdujeron en un matraz de
10 cinco litros provisto de agitación mecánica, termómetro y
condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó
primero a 100 grados centígrados y se mantuvo a esa tempera-
tura durante un minuto; después se enfrió a una temperatura
de 33 grados centígrados. A esta mezcla se le añadieron 133
mililitros de tolueno y 20 gramos de peróxido de benzilo.
15 Tuvo lugar una reacción exotérmica, y la temperatura de re-
acción se mantuvo después a 55 grados centígrados durante
0,5 horas. Después se añadieron a la mezcla de reacción 25
gramos de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción se fil-
tró después, la torta del filtro se lavó con 15 litros de
20 agua, y se secó dando 932 gramos de producto.

COMPOSICIONES DE NYLON CON RETARDANTE DE LLAMA

25 Una granza de nylon 6,6 Zytel[®] obtenida de E.I.
Dupont Company se secó durante 17 horas a una temperatura
de 79 grados centígrados. Después se usó en los ejemplos
X, XI y XII.

EJEMPLO X (comparativo)

30 Trescientos gramos de la granza de nylon seca, 240
gramos de Dechlorane 515[®] (un retardante de llama cicloali-
fático policlorado vendido por Hooker Chemical Corporation)
y 60 gramos de trióxido de antimonio, se mezclaron en seco

1 y se mezclaron después en un mezclador Brabender de alto ci-
zallamiento (modelo R6) durante un minuto, a una temperatu-
ra de 244 grados centígrados. Después, el "concentrado" así
5 preparado se mezcló con 600 gramos más de la granza de ny-
lon del ejemplo X, y la mezcla así formada se introdujo en
una máquina de moldeo por inyección de 30 Ton Newbury
HI-3ORS con mezclador de composición. Se usó una temperatu-
ra de la masa de 246°C, y se prepararon muestras de ensayo.

10 Las muestras contenían 20,0 por ciento (en peso)
de Dechlorane 515[®] y 5,0 por ciento de trióxido de antimo-
nio. Se ensayaron para determinar varias propiedades según
los siguientes procedimientos de ensayo:

PROPIEDAD ENSAYADA	METODO DE ENSAYO ASTM	Nº DE MUES- TRAS ENSAYADAS
15 Límite aparente de elasticidad on tracción, kg/cm ²	D638	5
Alargamiento hasta fractura, %	D638	5
Temperatura de deformación tér- mica sin recocido, °C	D648	4
Impacto Izod (sin entalladu- ra), kg.metro/cm.	D256	6

20 Las muestras se sometieron a ensayo también para
determinar la inflamabilidad según el ensayo del Laboratorio
Underwriter n° 94 (Ensayos IU de inflamabilidad de materia-
les plásticos, IU 94, 1 de febrero de 1974). Se midieron
las propiedades de autoextinción usando este ensayo, que se
25 efectúa con muestras de ensayo de 15,2 cm x 1,3 cm x 0,32
cm. En este ensayo, la muestra de ensayo se sujetaba desde
el extremo superior, con la dimensión mayor vertical, por
medio de una mordaza sobre un estante anular, de modo que
el extremo inferior de la muestra estaba a una distancia de
30 0,95 cm por encima de la parte superior del tubo quemador.

1 El quemador se colocó después lejos de la muestra, se encen-
dió, y se ajustó para producir una llama azul de una altura
de 1,9 cm. La llama de ensayo se situó centralmente bajo el
extremo inferior de la muestra de ensayo y se dejó en esa
5 posición durante 10 segundos. Después se retiró la llama de
ensayo, y se anotó la duración de la combustión con llama o
incandescente de la muestra. Si la combustión con llama o
incandescente de la muestra cesaba en no más de 30 segundos
después de retirar la llama de ensayo, la llama de ensayo
10 se colocaba de nuevo bajo la muestra durante 10 segundos,
inmediatamente después de cesar la combustión con llama o
incandescente de la muestra. La llama de ensayo se retiró
de nuevo, y se anotó la duración de la combustión con llama
o incandescente de la muestra. Si la muestra desprendía par-
15 tículas o gotas inflamadas mientras ardía en este ensayo,
estas gotas se dejaban caer sobre una capa horizontal de fi-
bras de algodón (algodón quirúrgico sin tratar) colocadas a
30 cm por debajo de la muestra de ensayo. Se consideraban
partículas significativamente inflamantes las capaces de ha-
20 cer arder las fibras de algodón. La duración de la combus-
tión con llama o incandescente de las muestras verticales
después de la aplicación de la llama de ensayo (promedio de
tres muestras con 6 aplicaciones de ensayo) debe de exceder
de 25 segundos (máximo no superior a 30 segundos) y la par-
25 te de muestra situada fuera de la mordaza no ha de quemarse
completamente en el ensayo.

Los materiales que cumplían con los requerimientos
anteriores y no goteaban ninguna partícula ni gota inflama-
da durante el ensayo de combustión se clasificaron como
30 "V-1". Los materiales que pasaban el requerimiento anterior

1 -pero dejaban gotear partículas o gotas inflamadas que ardían brevemente durante el ensayo se clasificaron como "V-2". Se dio una puntuación de "V-0" a materiales en los que la duración de la combustión con llama o incandescente era en promedio menor de 5 segundos en las condiciones especificadas anteriormente.

5 En cada uno de los ensayos antes citados se ensayaron varias muestras, y se recogieron los promedios de los resultados de ensayo para cualquier ensayo.

10 Las muestras de nylon del ejemplo X tenían las propiedades siguientes:

Impacto Izod (sin entalladura), kg.m por cm.	0,056
L.U. 94 clasificación a 3,17 mm.	V1
L.U. 94 clasificación a 1,59 mm.	V2
15 Temperatura de distorsión térmica sin recocido, °C	98,8
Límite aparente de elasticidad en tracción, kg/cm ²	309,4
Alargamiento hasta fractura, %	2

20 EJEMPLO XI (comparativo)

De acuerdo sustancialmente con el procedimiento descrito en el ejemplo X se prepararon unas muestras de ensayo que contenían 22,0 por ciento de Dechlorane 515[®] y 5,5 por ciento de trióxido de antimonio. Se usaron doscientos setenta gramos de nylon Zytel[®], 264 gramos de Dechlorane 515[®] y 66 gramos de trióxido de antimonio para preparar el "concentrado". Después, el concentrado se mezcló con 600 gramos de la granza de nylon 6,6 Zytel[®]. Las condiciones de composición y de moldeo por inyección usadas eran las mismas que las del ejemplo XI.

1 Las muestras de nylon moldeadas por inyección tenían las propiedades siguientes:

	Impacto Izod (sin entalladura), kg.m/cm	0,057
	IU 94, clasificación a 3,17 mm	V-0
5	IU 94, clasificación a 1,59 mm	V-0
	Temperatura de distorsión térmica sin recocido, °C	124,3
	Límite aparente de elasticidad en tracción, kg/cm ²	352,1
	Alargamiento hasta fractura, %	3

10

EJEMPLO XII

De acuerdo sustancialmente con el procedimiento descrito en el ejemplo X, se prepararon unas muestras de ensayo que contenían 18,0 por ciento del producto del ejemplo IX y 3,6 por ciento de trióxido de antimonio. Se usaron doscientos dieciséis gramos del producto del ejemplo IX, 340,8 gramos de la granza de nylon 6,6 Zytel[®] del ejemplo X, y 43,2 gramos de trióxido de antimonio para formar el "concentrado" según el procedimiento del ejemplo XI. Después, 600 gramos más del nylon 6,6 del ejemplo X se mezclaron con el concentrado y se moldearon por inyección formando muestras de ensayo según dicho procedimiento a una temperatura de la masa de 248,6 grados centígrados.

20

Estas muestras se sometieron a ensayo según el procedimiento descrito en el ejemplo X. Además, se sometieron también a ensayo para determinar la migración ("eflorescencia") sometiéndolas a una temperatura de 100 grados centígrados durante 100 horas, y observándolas después visualmente para determinar si algo de retardante de llama había migrado a la superficie.

25

La composición de nylon de esta invención y este

30

1	ejemplo tenían las propiedades siguientes:	
	Impacto Izod (sin entalladura), kg.m/cm	0,23
	L.U. 94, clasificación a 3,17 mm	V-0
	L.U. 94, clasificación a 1,59 mm	V-2
5	Temperatura de distorsión térmica sin recocido, °C	84,4
	Límite aparente de elasticidad en tracción, kg/cm ²	573,3
	Alargamiento hasta la fractura, %	5
10	Migración (100 horas a 100°C)	ninguna

EJEMPLO XIII

Según sustancialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo X, se mezclaron en seco 54,0 gramos de producto preparado sustancialmente de acuerdo con el procedimiento del ejemplo IX, 10,8 gramos de trióxido de antimonio, y 235,2 gramos de nylon 6,6, y se prepararon muestras de ensayo por moldeo por inyección. Estas muestras de ensayo no mostraron ninguna migración después de haber sido sometidas a una temperatura de 100 grados centígrados durante 100 horas, tenían una clasificación L.U. 94 a 3,17 mm de V-0 y una clasificación L.U. 94 a 1,59 mm de V-2, tenían una temperatura de distorsión térmica sin recocido de 79,4 grados centígrados, y una resistencia a la tracción de 539 kg/cm², un alargamiento de 4 por ciento, y un impacto Izod (sin entalladura) de 0,31 kg.m/cm.

Contrariamente a muchas composiciones de nylon con retardante de llama de la técnica anterior, la composición de esta invención muestra buena estabilidad térmica, buena temperatura de distorsión térmica, una excelente resistencia a la tracción y resistencia al impacto Izod, y muy bue-

1 na resistencia a la migración.

EJEMPLOS XIV-XVIII

De modo sustancialmente igual a los procedimientos descritos en los ejemplos X y XI, se determinaron las propiedades de muestras de nylon 6 que no contenían ningún retardante de llama (ejemplo XIV) o cantidades diversas del producto retardante de llama hecho según el procedimiento del ejemplo IX y trióxido de antimonio (ejemplos XV a XVIII). Los resultados obtenidos se dan en la tabla siguiente. Las cantidades de retardante de llama y de trióxido de antimonio usadas se dan en tantos por ciento; indican los tantos por ciento en peso de estos componentes, basados en el peso total de las composiciones de nylon. La medida de la temperatura de distorsión térmica se hizo en muestras no recocidas, y se expresa en grados centígrados. La medida de impacto Izod se expresa en kilogramos-metros/centímetro; según la ASTM D256, se cortó una entalladura o muesca sobre las caras estrechas de las muestras ensayadas.

EJEMPLO	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
Tanto por ciento de retardante de llama	0	12	15	18	18
Tanto por ciento de trióxido de antimonio	0	4	5	3,6	0
Ensayo L.U. 94, a 3,17 mm	HB	V-2	V-0	V-0	HB
Temperatura de distorsión térmica	49,4	52,7	57,7	54,9	59,4
Impacto Izod	0,22	0,10	0,14	0,14	0,115

EJEMPLOS XIX-XXIII

Se formularon e hicieron muestras de ensayo, según los procedimientos descritos en los ejemplos XV-XVIII, de nylon 6,9 al que se había añadido una carga de alrededor de

80 por ciento de óxido férrico (del peso de la composición total); estas muestras de ensayo comprendían cantidades diversas del retardante de llama preparado según el procedimiento del ejemplo IX, y trióxido de antimonio. El ensayo L.U. 94 se efectuó en muestras de 3,17 mm. El ensayo de distorsión térmica se efectuó en muestras que se habían recocido a una temperatura de 37,7°C durante una hora; los resultados de este ensayo se expresan en grados centígrados. El ensayo de impacto Izod se realizó con muestras entalladas.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación

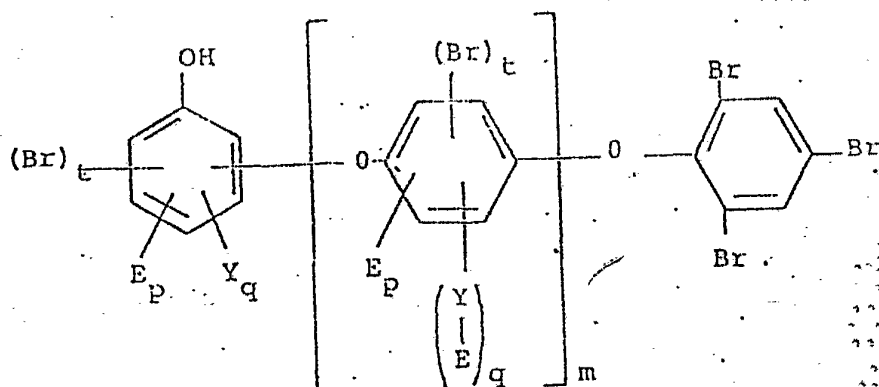
EJEMPLO	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
Tanto por ciento de retardante de llama	0	15	18	20	20
Tanto por ciento de trióxido de antimonio	0	5	6	4	0
Clasificación L.U. 94 (3,17 mm)	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
Temperatura de distorsión térmica	58,7	61,7	65,0	61,3	56,7
Impacto Izod	0,087	0,075	0,074	0,074	0,077

Quando unas muestras de nylon 6 y nylon 6,6 con carga de fibra de vidrio y que contienen producto retardante de llama del ejemplo IX se someten a ensayo para determinar la inflamabilidad, la temperatura de distorsión térmica y el impacto Izod, se obtienen resultados similarmente buenos.

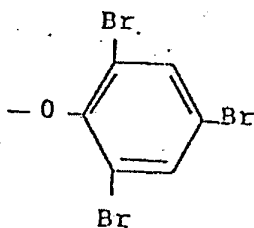
Como se ha indicado anteriormente, es muy de preferir que el producto de condensación retardante de la llama de este invento se derive de tribromofenol. Se ha visto que el producto de condensación de tribromofenol de acuerdo con el presente invento tiene una nueva estructura molecular que presenta propiedades deseables con respecto a composiciones

estrechamente afines.

Más específicamente, el producto de condensación retardante de la llama preferido de este invento es un polímero ramificado que tiene un índice de hidroxilo de 2,8 a aproximadamente 30 y la fórmula estructural



en la que cada unidad que se repite, puesta dentro de los corchetes de la fórmula estructural, está unida en una configuración orto o para a sus restos fenilo y fenoxi adyacentes; y en la que E es un grupo final de la fórmula

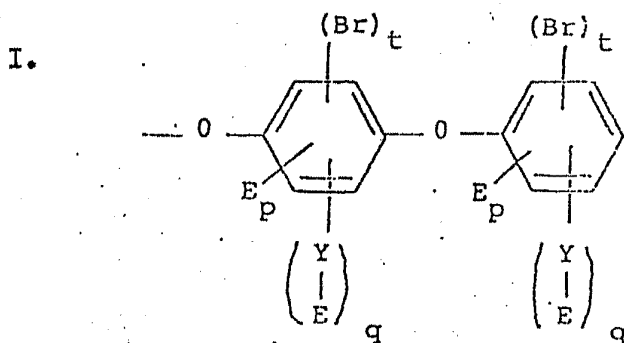


Y es una cadena lateral de la misma estructura y configuración que dicha unidad que se repite; los sustituyentes Br, E e Y en cada anillo de fenilo están unidos solo a las posiciones orto o para con relación al grupo hidroxilo en la fórmula estructural y al átomo de oxígeno en la unidad que se repite; cada uno de t, p y q son independientemente el número entero 0 ó 1, con la condición de que la suma de t más p más q sea igual a 2, y con la condición de que aproximadamente 10 a aproximadamente 80% de las unidades que se repi-

ten tengan la cadena lateral y la unidad final -Y-E unidas a ellas; y m es un número entero tal que el peso molecular total del polímero oscile entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 20.000.

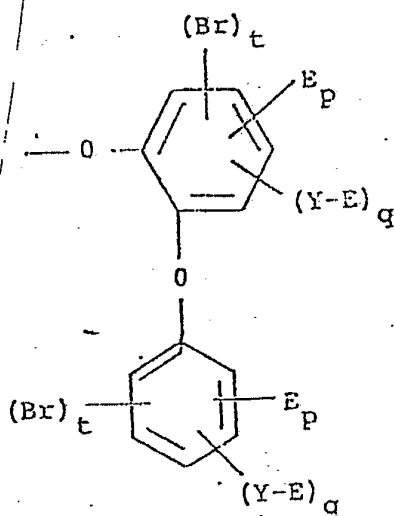
5 La novedad y las inesperadas propiedades deseadas del polímero descrito anteriormente se atribuyen tanto a la naturaleza química como a su configuración estructural. En primer lugar, el polímero, debido a que es un producto de condensación de un fenol, tiene necesariamente un grupo hidroxilo residual. Este grupo puede ser valorado y, por consiguiente, el polímero tiene un índice de hidroxilo que depende de su peso molecular. Como se ha indicado, este índice de hidroxilo oscila típicamente entre 2,8 y aproximadamente 30 mg por gramo de muestra.

15 Se ha encontrado también que la condensación de tribromofenol, tal como se describe en esta memoria, da como resultado una sustitución en 1-2 y en 1-4 de bromo con relación al resto fenólico. Por consiguiente, cada grupo fenoxi que se repite en el polímero está unido a una posición orto o para con relación al grupo fenólico en el anillo adyacente. De este modo, dos unidades repetidas cualesquiera tienen la siguiente configuración estructural.



30
05119

II.



en donde Y, E, t, p, y q son como se han descrito hasta ahora. Análogamente, las cadenas laterales representadas por Y y los grupos finales representados por E están unidos a la posición orto o para del anillo fenoxi respectivo.

Un importante aspecto del producto de condensación preferido retardante de la llama es su ramificación, es decir, la existencia de grupos laterales en un esqueleto polimero por lo demás lineal. Estos grupos laterales pueden ser una o más unidades que se repiten, tal como en el esqueleto del polimero terminado por un grupo final o simplemente un grupo final por sí mismo. El grado de ramificación en el producto preferido puede variar de tal manera que al menos una de entre 10 de las unidades fenoxi estén sustituidas por una cadena lateral o un grupo extremo y tantas como ocho de entre diez estén sustituidas de esta manera. Se cree que este grado de ramificación contribuye en medida importante a las propiedades de ausencia de eflorescencia de composiciones de poliéster que contengan el producto preferido.

El producto de condensación preferido del presen-

te invento tiene un peso molecular medio en número que osci-
la entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 20.000, y
más preferiblemente entre aproximadamente 2000 y aproximada-
mente 12.000, tal como se determina mediante osmometría en
fase vapor (VPO).

El producto de condensación preferido de tribro-
mofenol del presente invento puede prepararse por medio del
procedimiento general descrito hasta ahora. Una preparación
ilustrativa adicional más específica se expone en el ejemplo
siguiente.

EJEMPLO XXIV

Tribromofenato de sodio (387 gramos) disuelto en
agua para obtener una solución al 37% en peso se carga en
un recipiente de reacción equipado con medios agitadores y
calentadores. Se añade ácido clorhídrico (1,9 gramos; con-
centración de 31,5%) y se calienta la mezcla resultante has-
ta 40°C con agitación. Se añade persulfato potásico (2,3
gramos) al recipiente de reacción y se continúa la agitación
durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. Se mantie-
ne una temperatura de reacción de 55 a 60°C durante este pe-
riodo. Después de este tiempo se ajusta el pH de la mezcla
de reacción a aproximadamente 13 mediante la adición de sosa
cáustica acuosa al 50 %, y luego se añade hidrazina (1 gra-
mo; 64% de concentración) con agitación. Se continúa la agi-
tación durante un periodo de 15 minutos y se calienta des-
pués la mezcla de reacción hasta una temperatura de 95 a
100°C con agitación adicional durante un periodo de 4 ho-
ras. Después de este tiempo se enfría la mezcla hasta la
temperatura ambiente y se recupera el producto deseado por
filtración y se seca.

REIVINDICACIONES

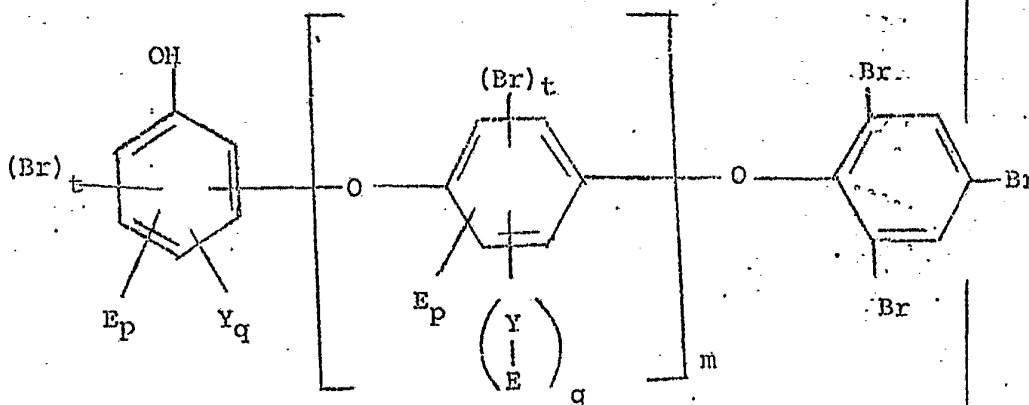
5

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 preparar una composición de nylon retardante de la llama que contiene desde 5 hasta 30% en peso de un producto de condensación que tiene un índice de hidroxilo de 2,8 a aproximadamente 30 y que tiene la fórmula estructural

15



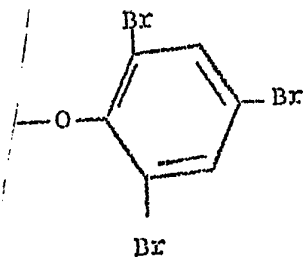
20

25

en la que cada unidad que se repite, puesta dentro de los corchetes de la fórmula estructural, está unida en una configuración orto o para a sus restos fenilo y fenoxi adyacentes; y en la que E es un grupo final de la fórmula.

30

05119



5

10

15

20

25

30

05119

Y es una cadena lateral de la misma estructura y configuración que dicha unidad que se repite; los sustituyentes Br, E e Y, en cada anillo fenilo estan unidos solo a las disposiciones orto o para con relación al grupo hidroxilo en la fórmula estructural y al átomo de oxígeno en la unidad que se repite; cada uno de t, p y q son independientemente el número entero 0 ó 1, con la condición de que la suma de t más p más q sea igual a 2, y con la condición de que desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 80% de las unidades que se repiten tengan la cadena lateral y la unidad final -Y-E unidas a ellas; y m es un número entero tal que el peso molecular total del polímero oscila entre 2000 y 20.000; procedimiento que comprende las operaciones de (1) condensar 2,4,6-tribromofenol en un medio de reacción orgánico inerte haciendo reaccionar dicho fenol con un hidróxido de metal alcalino para formar la sal metálica de dicho fenol y poniendo luego en contacto la sal metálica con aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 moles de agente activador a una temperatura de aproximadamente 20 a 180 grados centígrados, para formar el producto de condensación; (2) recuperar el producto de condensación desde el medio de reacción; y (3) mezclar el producto de condensación con nylon.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el agente activador es un peróxido, compuesto azoico, persulfato o hipoclorito iniciadores de radicales

libres.

3ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE NYLON RETARDANTE DE LA LLAMA.

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

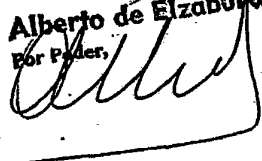
Esta Memoria consta de CUARENTA Y TRES hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08.NOV.1979

P.A.

10

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



15

20

25

30

05119

VAL