



17

220186 220186

*Memoria Descriptiva*

*para*

una Patente de Invención,  
por veinte años en España

*a favor de*

Koppers Company, Inc.

- sociedad de EE. UU. -

*residente en*

City of Pittsburgh (Estado de Pennsylvania)

(Estados Unidos de América)

Koppers Building, 436 Seventh Avenue

*por:*

" METODO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION POLIMERA ALMACENA-  
BLE O INALTERABLE "

=====  
Prioridad solicitud patente U.S. Ser. N<sup>o</sup> 410.761 del día 17 de  
Febrero de 1954.  
=====

INVENTORES; D. Gaetano Francis d'Allelio, y  
D. John J. Killoran;  
ambos súbditos de EE. UU.  
=====

R.M.



220186

La presente solicitud se refiere a un método para la obtención de composiciones polímeras, en especial composiciones almacenables e inalterables de partículas polímeras capaces de expansionarse para producir estructuras celulares amortiguadoras de la llama; y de modo particular a composiciones almacenables de materiales polímeros derivados de los compuestos aromáticos vinílicos, particularmente del estireno. La solicitud tiene por objeto, por lo tanto, un método para preparar dichas composiciones almacenables gracias a mezclar en seco sus componentes y a producir con la expansión de dichas composiciones estructuras polímeras celulares retardadoras o amortiguadoras de la llama. Bajo un aspecto importante se refiere a partículas polímeras expansibles y separadas cubiertas de una mezcla de un hidrocarburo muy halogenado y de óxido de antimonio.

Es ya conocido en la técnica el empleo de hidrocarburos altamente halogenados en mezcla con materiales polímeros para obtener composiciones retardadoras de la llama. También es conocido el empleo de óxido de antimonio para comunicar esta facultad retardadora de la llama. Sin embargo, los anteriores empleos de estructuras polímeras celulares han exigido que los retardadores de la llama se incorporasen homogéneamente al polímero antes de la expansión. Sin embargo, el presente invento prevé un medio de producir estructuras polímeras celulares retardadoras de la llama sin incorporar los retardadores al polímero antes de la formación de la espuma. Esto es que según el presente invento la incorporación de los retardadores de la llama a la estructura polímera tiene lugar en concomitancia con la



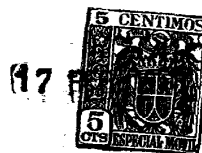
17 F

220186

fase de la expansión. Es cosa sorprendente que esto proporcione una suficiente distribución de un retardador o retardadores de la llama en una estructura celular para que actúe eficazmente comunicando a dicha estructura la facultad de retardar la llama. De este modo se suprime la necesidad de distribuir el retardador de la llama en el polímero antes de la expansión, eliminando de este modo esta operación molesta y costosa. Además con el método objeto del presente invento se obtiene una composición capaz de expandirse in situ y que en estado expandido posee propiedades retardadoras de la llama. Esto se halla en contraposición a las anteriores estructuras polímeras y celulares retardadoras de la llama, polímeros que se derivaban de monómeros etilénicamente no saturados y que se convertían en espuma en el punto de fabricación y no estaban adaptados para producir espuma o expandirse in situ.

Otra ventaja del presente invento se encuentra en su utilidad particular en combinación con el método de polimerización en suspensión. En lugar de los métodos conocidos que incorporan los retardadores del incendio al polímero antes de la formación de la espuma, el presente invento proporciona un medio de incorporar los retardadores del incendio cuando el polímero produce la espuma. Esto ofrece ventajas especiales en los productos de polimerización en suspensión p. ej. el polistireno por el hecho de que estos productos son "bolitas" o gránulos.

La fig. 1 es un esquema triangular de una forma de ejecución del invento que ilustra composiciones conteniendo gránulos expansibles de polistireno con 10 partes de éter de petróleo con punto de ebullición de 35 a 60° C por 90 partes de po-



220186

listireno, Halowax 1051X, un naftaleno clorado y óxido de antimonio. El área sombreada comprende composiciones que son autoextintoras.

5 Las composiciones capaces de expansionarse para producir una estructura polímera celular retardadora de la llama, comprenden (A) partículas de un polímero derivado de un monómero etilénicamente insaturado y poseyendo integradas en el mismo de 5 a 30 partes de un hidrocarburo alifático por 100 partes de dicho hidrocarburo polímero con un punto de ebullición inferior al punto inicial de reblandecimiento de dicho polímero; (B) un hidrocarburo no volátil muy halogenado, y (C) 10 óxido de antimonio, estando presentes los componentes A, B y C en las proporciones comprendidas por el área sombreada de la fig. 1. Debe advertirse que el óxido de antimonio puede 15 suprimirse en la anterior composición y que entonces se obtendrá una composición de propiedades reducidas retardadoras de la llama.

Bajo otro aspecto dichas partículas polímeras almacenables derivadas de monómero etilénicamente insaturados y capaces de expansionarse para producir una estructura polímera 20 celular recubierta de un hidrocarburo no volátil altamente halogenado contienen óxido de antimonio mezclado con él, estando presentes dicho polímero, el hidrocarburo halogenado y el óxido de antimonio en las proporciones comprendidas por el área 25 sombreada de la fig. 1, particularmente las partículas de polistireno, los granos o bolitas de polistireno derivados por polimerización en suspensión. Por lo tanto, el invento se refiere a un método de preparar composiciones almacenables capaces de expansionarse para producir estructuras polímeras celu-



220186

lares retardadoras de la llama, con las fases de fundir un hidrocarburo no volátil altamente halogenado, de mezclar con él homogéneamente óxido de antimonio, de enfriar dicha mezcla, de triturar la misma mezcla y de recubrir la mezcla triturada sobre partículas polímeras expansibles derivadas de un monómero etilénicamente insaturado que lleva incorporadas a él de 5 a 30 partes de un hidrocarburo alifático por 100 partes de polímero, teniendo el indicado hidrocarburo alifático un punto de ebullición inferior al punto inicial de reblandecimiento de dicho polímero, utilizándose las indicadas sustancias en cantidades comprendidas dentro del área sombreada de la fig. 1.

Como característica del presente invento se ha descubierto que es posible preparar composiciones como las antes indicadas utilizando partículas polímeras expansibles conteniendo como agente expansionador un hidrocarburo alifático. Estas partículas se recubren de una mezcla previamente preparada de un hidrocarburo no volátil altamente halogenado y de óxido de antimonio, Estas partículas recubiertas pueden expansionarse y reunirse para producir una estructura polímera celular continua que retarda la llama y al mismo tiempo posee propiedades mecánicas esencialmente similares a las de estructuras obtenidas con partículas polímeras expansionables y no recubiertas en las mismas condiciones.

Bajo otro aspecto el invento se refiere a mezclas homogéneas de dichas partículas expansibles y una mezcla de un hidrocarburo no volátil altamente halogenado con óxido de antimonio. Esta composición puede expansionarse para producir una estructura polímera celular continua que es retardadora de la llama. Aquí también las propiedades mecánicas de la estruc-



220186

tura retardadora de la llama son sustancialmente iguales a las obtenidas en las mismas condiciones por expansión de partículas polímeras expansibles no recubiertas.

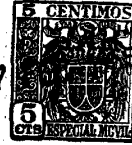
5 Para estos fines el presente invento consiste en principio en proporcionar partículas polímeras almacenables derivadas de monómeros de hidrocarburos etilénicamente insaturados y capaces de expansionarse para producir una estructura polímera celular recubierta de un hidrocarburo no volátil altamente halogenado y conteniendo incorporado óxido de antimonio a  
10 dicho polímero, en el cual el hidrocarburo halogenado y el óxido de antimonio se hallan presentes en las proporciones comprendidas por el área sombreada de la fig. 1.

El invento proporciona también un método para producir una estructura polímera celular retardadora de la llama, el  
15 cual comprende las fases de fundir un hidrocarburo altamente halogenado y no volátil, el mezclar con él homogéneamente óxido de antimonio, el recubrir con esta mezcla las partículas polímeras expansibles derivadas de hidrocarburo monómero etilénicamente insaturado y teniendo incorporadas de 5 a 30 partes  
20 de un hidrocarburo alifático por 100 partes de polímero, poseyendo el indicado hidrocarburo alifático un punto de ebullición inferior al punto inicial de reblandecimiento de dicho polímero y utilizando las indicadas sustancias en cantidades comprendidas dentro del área sombreada de la fig. 1.

25 Siempre que se emplea aquí el término "retardador de la llama" se entiende que el grado de combustión de la prueba es considerablemente menor que el grado de combustión de un material no tratado. En muchos casos el material tratado dejará eventualmente de arder, esto es, será autoextingtor.

220186

17



El término "almacenable" se emplea aquí para indicar que los materiales pueden conservarse durante un periodo de tiempo sin perder sus propiedades de ser expansibles y enlazables después de la expansión. Por lo demás se prefiere almacenar los materiales en un depósito cerrado para evitar la difusión y evaporación del agente expansionador del hidrocarburo alifático.

Hay que advertir que las composiciones aquí contenidas son expansionables in situ, esto es, se las puede expandir como se quiera aplicando calor, p. ej. mediante vapor o aire caliente.

Las composiciones obtenidas por el presente invento pueden expansionarse para producir partículas polímeras celulares separadas con propiedades retardadoras de la llama. Además las composiciones pueden utilizarse para producir estructuras polímeras celulares continuas con propiedades retardadoras de la llama. Además las composiciones pueden emplearse para producir construcciones del tipo de "sandwich" de estructuras polímeras celulares, p.ej. madera contrachapeada, hojas metálicas, láminas metálicas, papel y similares.

Los hidrocarburos no volátiles y altamente halogenados utilizables en el presente invento son generalmente sustancias que contienen más de 65 % en peso de halógeno y las cuales hierven a la presión ordinaria por encima de 200° C. Se prefieren los compuestos hidrocarburos clorados. Ejemplos de los tipos de materiales que pueden emplearse aquí son el chlorowax 70 que es una parafina clorada resinosa, no tóxica, pulverizada, de color de crema y con un peso específico desde 1,6 a 1,7 y con un punto de fusión desde 90-100° C, y el hallowax 1051X

17 FEB.



220186

que es un naftaleno clorado que contiene aproximadamente 70 % en peso de cloro.

Como se emplea aquí el término "altamente halogenado" se indica que el hidrocarburo halogenado contiene por lo menos 50 % en peso de halógeno.

El óxido de antimonio finamente pulverizado tal como se vende en el comercio puede emplearse aquí.

Al preparar la mezcla de óxido de antimonio y de hidrocarburo altamente halogenado, la cual luego se mezcla con las partículas polímeras expansibles, se prefiere fundir el hidrocarburo halogenado y mezclarlo con el óxido de antimonio en forma de una pasta. Después de enfriar se tritura este material en partículas pequeñas, preferentemente de tal tamaño que las partículas atraviesen un tamiz de 100 mallas. Alternativamente el hidrocarburo halogenado y el óxido de antimonio pueden reducirse a partículas pequeñas separadamente y luego mezclarse, p. ej. revolviéndolos en un molino de bolas para producir una mezcla homogénea.

Las partículas polímeras expansibles pueden mezclarse o recubrirse de la mezcla de óxido de antimonio e hidrocarburo halogenado mediante contacto por frotamiento íntimo mecánico entre las partículas polímeras expansibles y las partículas de óxido de antimonio e hidrocarburo halogenado. Esto puede realizarse p.ej. en un aparato del tipo de molino de bolas con un número mínimo de bolas o por otro mecanismo conocido para lograr el indicado contacto entre las partículas.

El presente invento admite el empleo de un adhesivo recubriendo las partículas polímeras que se han de recubrir con la composición retardadora de la llama. Los adhesivos no disol-

220186

17



5 ventas de las partículas polímeras que pueden emplearse son p.ej. los adhesivos a base de acetato de polivinilo, latex de estireno-butadieno, polistireno plastificado, metacrilato polimetílico y adhesivos del tipo de ftalato de glicerilo. El empleo de estos adhesivos retarda o evita la separación de la capa retardadora de la llama de las partículas polímeras durante el embarque o el tratamiento.

10 Una ventaja del método del presente invento se encuentra en el hecho de que los diversos ingredientes pueden esencialmente mezclarse en estado seco y sin necesidad de utilizar disolventes o líquidos portadores que deben eliminarse del sistema.

15 Las proporciones de los diversos ingredientes se ilustran en la fig. 1. En general las cantidades relativas de partículas polímeras, de hidrocarburo no volátil altamente halogenado y de óxido de antimonio que pueden utilizarse, se encuentran dentro del área sombreada de la fig. 1 que ya anteriormente se ha descrito con referencia al polistireno halowax 1051X y el óxido de antimonio.

20 Ilustraremos el invento con las siguientes formas preferidas de ejecución sin circunscribirlo a las mismas.

25 10 partes de chlorowax 70 pulverizado y 7,5 partes de polvo de óxido de antimonio se mezclan entre sí y se calientan a una temperatura del orden de 95-100° C. Se funde la mezcla para formar una pasta que se revuelve para lograr homogeneidad, se enfría y se muele en polvo fino, que se tamiza a por lo menos 100 mallas. El polvo finamente dividido se mezcla en seco con 82,5 partes de bolitas de polistireno expansible que contiene seis partes de éter de petróleo con punto de ebullición



17

220186

entre 65-70° C por 90 partes de polistireno revolviéndolos en un mezclador de caja. Así se obtiene una composición almacenable capaz de expansionarse para producir una estructura polímera celular retardadora de la llama.

5 Un molde con orificios de ventilación se llena aproximadamente hasta el 8 % de la mezcla, se cierra el molde y se introduce vapor. Después de 10 minutos se corta la corriente de vapor, se abre el molde y el producto se saca. Se obtiene así un polímero celular con pequeños vacíos y una densidad  
10 de aproximadamente 2 libras por pie cúbico el cual es autoextintor, esto es cuando se enciende por aplicación de una llama, después de separar la llama cesa la combustión espontáneamente.

Después de revolver la anterior mezcla de bolitas de  
15 polistireno expansible y de partículas de la mezcla de chlorowax 70 y óxido de antimonio en un molino de bolas equipado únicamente con 2 ó 3 bolas, se obtienen bolitas de polistireno expansibles y separadas recubiertas con la mezcla de óxido de antimonio y chlorowax 70. Estas bolitas recubiertas contienen al polistireno expansible, el chlorowax 70 y el óxido de  
20 antimonio sustancialmente en la proporción de partes en peso de 82,5/10/7,5.

Después de la expansión en un molde como antes se ha descrito, se obtiene un polistireno celular retardador de la  
25 llama con pequeños vacíos y con una densidad de próximamente 3 libras por pie cúbico, el cual es autoextingtor.

Con igualdad de peso de halowax 1051X, un naftaleno clorado conteniendo próximamente 65 % en peso de cloro en el procedimiento anterior, en vez de chlorowax 70, se obtienen

220186

17



resultados sustancialmente análogos.

De modo similar las diversas partículas polímeras expansibles pueden sustituirse en el procedimiento anterior por el polistireno para producir estructuras polímeras celulares retardadoras de la llama con pequeños vacíos y de la densidad aproximada antes lograda, estructuras que son también auto-extintoras.

Aunque el invento se ha descrito con referencia a formas particulares de ejecución, puede comprenderse que en su esencia el invento no se limita a ellas sino que puede llevarse a cabo de diversas maneras dentro de su propio alcance, según se ha explicado anteriormente y se especifica en las adjuntas notas.

-oooOooo-

220186

17 FEB



N O T A  
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Método para la obtención de una composición polímera celular retardadora de la llama, caracterizado porque comprende las fases de fundir un hidrocarburo altamente halogenado y no volátil, de mezclar con él homogéneamente óxido de antimonio, de recubrir con esta mezcla partículas polímeras expansibles derivadas del monómero de hidrocarburo etilénicamente insaturado, poseyendo incorporadas de 5 a 30 partes  
10 de un hidrocarburo alifático por 100 partes de polímero, poseyendo el citado hidrocarburo alifático un punto de ebullición inferior al punto inicial de reblandecimiento del indicado polímero, utilizándose las sustancias citadas en cantidades comprendidas dentro del área sombreada de la fig. 1.

15 2.- Método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque comprende además la fase de calentar dicha estructura para producir la expansión de las citadas partículas polímeras.

20 3.- Método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la mezcla homogénea de un hidrocarburo no volátil se enfría después de fundida, se tritura dicha mezcla y con dicha mezcla triturada se recubren las partículas de polímeros expansibles.

25 4.- Método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque las partículas expansibles son partículas de polistireno que contienen 10 partes de éter de petróleo con punto de ebullición desde 35 a 60° C por 90 partes de polistireno y el hidrocarburo halogenado es naftaleno clorado con-

22018675



teniendo por lo menos aproximadamente 65 % de cloro.

5.- Método para la obtención de una composición polí-  
mera almacenable o inalterable.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
5 descriptiva y se ilustra con las figuras que a la misma se  
acompañan.

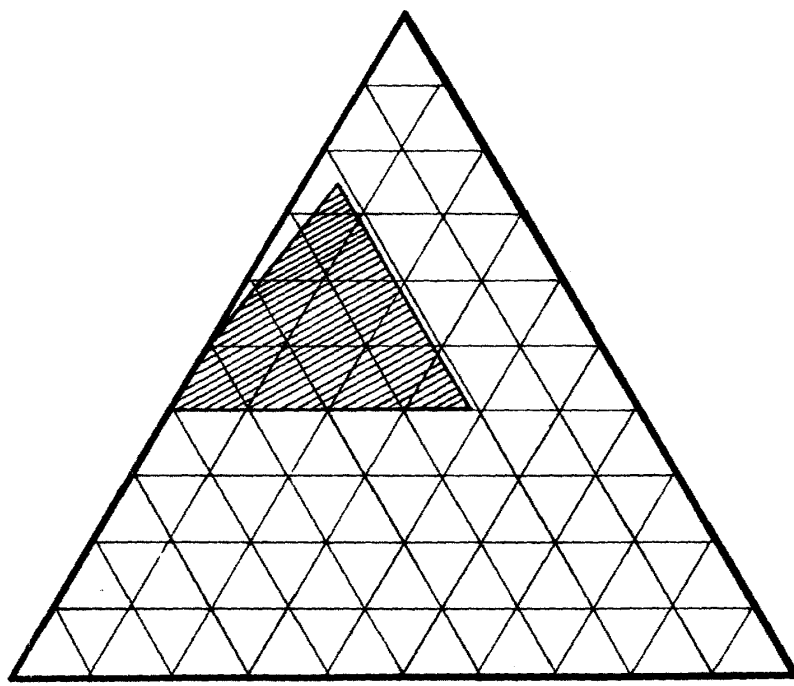
Consta esta memoria de trece hojas foliadas y escri-  
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 FEB. 1955

220186



100% bolitas polistireno  
expansible



50% Halowax 1051-X

50% óxido de  
antimonio

*[Faint stamp]*  
*[Signature]*