

\_\_\_\_\_  
AÑO

\_\_\_\_\_  
Expediente núm.

242876



242876

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

## CERTIFICADO DE ADICION

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

**BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT**; nacionalidad  
entidad alemana domiciliado en **Indwigshafen a. Rhein,**  
**Alemania.** núm. \_\_\_\_\_

por:

• **Mejoras introducidas**

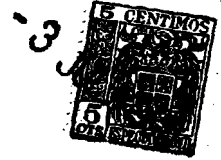
», en el objeto de la patente principal núm. **233.921**  
que fué concedida en **12** de **marzo** de **1957** por

« **Procedimiento para la fabricación de polímeros de  
estireno difícilmente inflamables.** »

**242876**  
**PRIMER CERTIFICADO DE ADICION**

---

O.Z. 19.215.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 233.921, concedida en 12 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la fabricación de polimeros de estireno difícilmente inflamables".

=====

*Solicitante:*    **BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK, AKTIENGESELLSCHAFT,**  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen a.Rhein,  
Alemania.

=====

El presente Certificado de Adición se refiere a polimerizados de estírol, de difícil inflamación y a un procedimiento para la obtención de tales polimerizados de estírol. La patente principal nº 233.921 concedida en 5. 12 de marzo de 1957 (O.Z. 18620) se refiere a polimerizados



242876

de estírol, de difícil inflamación, y a un procedimiento para su obtención, según el cual, a polimerizados de estírol se les agregan pequeñas cantidades de un éster de 2.3-dibromopropanol-1 o, al monomero de estírol, éster de 2.3-dibromopropanol-1 polimerizando después esta mezcla.

- 5.
- Aunque es cierto que de los polimerizados de estírol y los ésteres de 2.3-dibromo-propanol-1 se obtienen mezclas de difícil inflamación con excelentes propiedades, ya que los ésteres prácticamente no ejercen ningún efecto reblandecedor y ya que también en la polimerización o polimerización mixta del estírol, en presencia del éster, no son de temer desventajas debido a reacciones interruptoras de la cadena, el empleo de estos ésteres para dar resistencia contra las llamas a los polimerizados de estírol conduce, sin embargo, en algunos casos a complicaciones. Aquí se debe mencionar en primer lugar la polimerización del estírol en suspensión acuosa, en la cual los ésteres se pueden saponificar parcialmente. La descomposición de los ésteres en alcohol y ácido puede conducir a una coagulación prematura de la suspensión o a otras desventajas.
- 10.
- 15.
- 20.

- Estas desventajas se evitan, guardando simultáneamente las ventajas que ofrece el empleo del éster de 2.3-dibromopropanol-1, según la presente invención, cuyo objeto son nuevos polimerizados de estírol de difícil inflamación. Otro objeto de la presente invención es un simple procedimiento para la obtención de estos polimerizados de estírol de difícil inflamación. La invención tiene por objeto especialmente los polimerizados de estírol expansibles de difícil inflamación y un
- 25.
- 30.

242876



procedimiento para la obtención de tales polimerizados de estírol. Otro objeto de la presente invención son finalmente polimerizados de estírol porosos de difícil inflamación.

5. La finalidad de la invención se logra agregando a los polimerizados de estírol una pequeña cantidad de un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1. Preferentemente se agregan al estírol monómero los compuestos de bromo y la mezcla se polimeriza según el procedimiento conocido. Aquí no varían considerablemente ni el peso molecular ni la zona de reblandecimiento de los polimerizados de estírol. Los acetales y el éter de 2.3-dibromopropanol-1 son además estables bajo las condiciones usuales de la polimerización de suspensión de estírol, de manera, que no existe peligro de que la suspensión coagule prematuramente.
- 10.
15. Acetales adecuados son, por ejemplo, acetales totales de 2.3-dibromopropanol-1 con cloral, formaldehído, glicoxal, dibromopropionaldehído, acetaldehído y similares.
20. Los éteres bromados se pueden obtener por la adición de bromo a los correspondientes éteres alílicos. En lugar del alcohol alílico del componente de éter se puede emplear también un homólogo más elevado del alcohol alílico. De los éteres del dibromopropanol entran en consideración, por ejemplo, los productos de bromuración del éter metilalílico y de los homólogos más elevados, del éter dialílico, del éter etilenoglicoldialílico, del éter glicerina-trialílico, del éter pentaeritritotetraalílico, del éter butenodiodialílico, del éter eritritotetraalílico, del éter trimetilolpropanotrialílico
- 25.
- 30.



242876

y similares.

5. La cantidad de los acetales bromados o éteres, se seleccionará convenientemente, de manera, que en la mezcla terminada el contenido en bromo, referido al peso del polimerizado de estírol, sea de 0,5 hasta 6 porcientos en peso. Preferentemente el contenido de bromo se encontrará aprox. en 1,5 hasta 5 porcientos en peso.

10. Los compuestos bromados pueden agregarse a los polimerizados de estírol terminados, pudiéndose emplear los aparatos de mezcla usuales en la industria de los plásticos, tales como calandras, amasadores o extrusores. Preferentemente se agregan los compuestos bromados a los monómeros antes o durante la polimerización. De esta manera se obtienen, sin tratamiento mecánico o térmico adicional, directamente los polimerizados estirólicos de difícil inflamación. Además, de esta manera, se pueden lograr, en forma especialmente sencilla, una distribución homogénea de los compuestos bromados en los polimerizados estirólicos.

15. La polimerización se realiza en la forma conocida. Se puede polimerizar en bloque o por el procedimiento de suspensión, disolución o emulsión. Preferentemente se emplea el procedimiento de suspensión o polimerización de perlas con temperaturas de polimerización entre 40 y 100°. Para provocar la polimerización se emplean convenientemente catalizadores de polimerización formadores de radical, por ejemplo, peróxidos, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de ciclohexanona, o compuestos azoícos, tales como nitrilo del ácido azodiisobutírico.

20.

25.

30.

242876



- Con el estirolo se pueden polimerizar, en forma mixta, otros compuestos monómeros, preferentemente otros compuestos vinílicos, tales como estiroles sustituidos en el núcleo o en la cadena lateral,
5. acrilnitrilo, vinilcarbazol, éster acrílico, éster metílico del ácido metaacrílico, éster vinílico y similares. Los polimerizados estirólicos, según la presente invención, han de contener convenientemente por lo menos 50% de estirolo. Los polimerizados esféricos
10. lineales con propiedades termoplásticas son, para la invención, de especial interés. Pero también se pueden emplear polimerizados estirólicos ramificados o reticulados, por ejemplo, aquellos que contengan reducidas cantidades copolimerizadas de un compuesto
15. bifuncional. Entre estos polimerizados son especialmente adecuados los polimerizados estirólicos ligeramente ramificados con hasta 1% de benzol divinílico u otro compuesto divinílico.

- Según una forma de ejecución de la invención,
20. que es de especial interés, se pueden obtener polimerizados estirólicos expansibles, de difícil inflamación. Para ello se le agregan a las mezclas de estirolo monómero y al éter o acetal de 2.3-dibromopropanol-1 aun un agente de expansión que esté capacitado al
25. calentar, para expansionar el polimerizado estirólico. Tales agentes de expansión son, por ejemplo, líquidos fácilmente volátiles que preferentemente no disuelven los polimerizados estirólicos, o también gases. Como ejemplos para tales expansionantes líquidos sean mencionados los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos con
- 30.



1958

242876

- puntos de ebullición o límites de ebullición entre 20 y 60°, tales como éter de petróleo, pentano, hexano, ciclopentano o ciclohexano. Otros agentes de expansión adecuados son, por ejemplo, propano, butano e hidrocarburos halogenados gaseosos, tales como difluor-diclorometano. Las mezclas que contienen tales agentes se expansionan calentándolas a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento de los polimerizados estirólicos. Se obtienen, de esta manera, polimerizados estirólicos porosos de difícil inflamación con celdas cerradas de reducido peso específico que, se pueden emplear, en numerosos campos de la técnica, por ejemplo como material aislante contra el calor, el frío y el sonido.
5. También es posible obtener polimerizados estirólicos expansibles, de difícil inflamación, tratando los polimerizados, hechos de difícil inflamación, posteriormente con un agente de expansión. Por lo general se prefiere, sin embargo, agregar a los monómeros los compuestos bromados repelentes a las llamas y a los agentes de expansión.
10. La expresión empleada en esta descripción "de difícil inflamación" significa, que los polimerizados estirólicos solamente se queman bajo una llama aplicada desde el exterior pero que se apagan, tan pronto como se retira esta llama.
15. Las partes mencionadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.
20. EJEMPLO 1.

30. Una mezcla de 4000 partes de agua, 13 partes



242876

- de sulfato de bario, 1940 partes de estírol, 6 partes de peróxido benzoílico y 60 partes de formaldehído-di-(2.3-dibromopropilo)-acetal se calienta en un autoclave agitador durante 25 horas a 70°C y durante 10 horas a
5. 80°C. El polimerizado se obtiene en forma de bolas pequeñas, se filtra, se lava y se seca a 70°C. El polímero tiene prácticamente las mismas propiedades como el poliestírol usual en el mercado. El peso molecular y el punto de reblandecimiento sólo han bajado en forma
10. imperceptible. Los cuerpos con forma obtenidos por inyección se queman sólo con dificultad cuando se mantienen sobre una llama. Tan pronto como se retira la llama, se apagan inmediatamente.

EJEMPLO 2.

15. Una mezcla de 4000 partes de agua, 13 partes de sulfato de bario, 1940 partes de estírol, 6 partes de peróxido benzoílico y 60 partes de Di-(2.3-dibromopropilo)-éter se trata bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 1. Se obtiene un polimerizado que asimismo
20. muestra buenos valores de ensayo mecánicos y cuyo peso molecular y punto de reblandecimiento casi no han bajado. Los cuerpos con forma obtenidos por inyección tienen la misma dificultad de inflamación como los obtenidos según el ejemplo 1.

25. EJEMPLO 3.

- 6000 partes de agua, 82 partes de coloide protector compuesto de un polimerizado mixto de 95 % de N-vinilpirrolidón y 5 % de éster metílico del ácido acrílico, 5 partes de pirofosfato de sodio, 5600 partes
30. de estírol y 1030 partes de -metiloestírol, 31 partes



242876

de peróxido benzoílico y 10 partes de peróxido butílico diterciario, 416 partes de éter de petróleo (Punto de ebullición 25 hasta 35°) y 280 partes de formaldehído-di-(2.3-dibromo-propilo)-acetal se calientan en una caldera agitadora bajo 3 atm. de nitrógeno durante 20 horas a 70°C y durante 10 horas a 100°C. El polimerizado obtenido se lava y se seca a temperatura ambiente. Se obtienen partículas del tamaño de granos de arroz.

5. Al calentar a 95 hasta 100°, por ejemplo en agua hirviendo se hincha el polimerizado así obtenido de 30 hasta 40 veces de su volumen original y se puede elaborar mediante moldes adecuados en forma de placas, bloques o cuerpos con forma de cualquier clase. El peso volumétrico de estos cuerpos espumosos es de 20 a 30 kg/m<sup>3</sup>.

10. Si después de almacenar a 40 hasta 50°C se ha vaporizado el agente de expansión, el cuerpo espumoso solamente arde muy difícilmente y se apaga inmediatamente tan pronto se retira la llama aplicada.

EJEMPLO 4.

15. 1000 partes de agua, 3 partes de coloide protector del ejemplo 3, 0,1 parte de pirofosfato de sodio, 764 partes de estírol, 191 partes de nitrilo del ácido acrílico, 45 partes de glioxatetra-(2.3-dibromopropilo)-acetal, 3,5 partes de peróxido benzoílico y 75 partes de éter de petróleo (Punto de ebullición 35 hasta 50°) se calientan en una caldera con agitadores, después de inyectar 4 atm. de nitrógeno, durante 30 horas, agitando, a 70°C.

20. El polimerizado obtenido se puede elaborar como descrito en el ejemplo 3- a cuerpos espumosos con

25. 30.



242876

forma que, además de ser resistentes a la inflamación, son resistentes contra hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, bencina de motores.

EJEMPLO 5.

5. Una solución de 20 partes de poliestirol, 80 partes de estírol, 6 partes de éter de petróleo (fracción pentánica), 4 partes de 2,3-dibromopropoxietilo-2'.3'-dibromo-éter propílico, 2 partes de peróxido lauroílico se vierte en un depósito. Este se cierra bien y durante 10. 8 semanas se mantiene a 24 hasta 30°C. Durante este tiempo el contenido se endurece a un bloque sólido. El polimerizado formado se muele y se puede entonces, como descrito en el ejemplo 3, elaborar a cuerpos porosos resistentes a la inflamación con densidades de hasta 15. 0,02 - 0,04 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 6.

- Se mezclan 1000 partes de poliestirol, 65 partes de glicoxaltetra-(2,3-dibromopropilo)-acetal, en cilindros mezcladores, a 140°C. La mezcla se desmenuza en molino 20. de cruz quebrantadora, de manera, que se formen partículas de aprox. 1 a 3 mm. diámetro. Estas partículas se depositan, en una caldera de agitación, en una mezcla de 5000 partes de agua y 80 partes de éter de petróleo de límites de ebullición 45 a 50°C. agitando rápidamente 25. a 30-40°C durante 96 horas. Las partículas de material sintético de éter de petróleo obtenidas se secan brevemente al aire y en molde perforado, que se pueda cerrar, y que se llena un 10 % con la materia sintética expansible, se dilata y sinteriza mediante calentamiento 30. con vapor a 107°C. Se enfría y se obtiene así un cuerpo

242876



espumoso, que solamente arde bajo la llama extraña de un peso específico 0,1.

EJEMPLO 7.

5. Un recipiente de metal, que se pueda cerrar, se llena con la siguiente mezcla:

400 partes de estireol

2 partes de divinilbenzol

28 partes de hexano

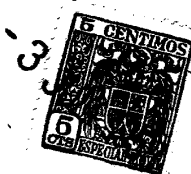
32 partes de formaldehido-di-(2.3-dibromopropilo)-acetal

10. 8 partes de peróxido benzoílico.

El recipiente cerrado se almacenará 8 días a 24°C y a continuación durante 20 días a 35°C. Se obtiene un bloque compacto que se corta en placas de 6 mm de altura. Las placas se mantienen durante 12 minutos en el autoclave de vapor a 110°C (1 atm. de vapor) y se enfrían. Se obtiene así un cuerpo espumoso, de difícil inflamación, de peso volumétrico 0,045 g/cm<sup>3</sup>, que se puede emplear en el ramo de la decoración.

EJEMPLO 8.

20. Una caldera de presión provista de un agitador se llena con 20000 partes de agua y 7,5 partes de sulfonato alquílico. A la solución acuosa se agregan 7500 partes de polimerizado mixto en forma de perlas de 85 % de estireol y 15 % de acrilnitrilo. La caldera se cierra, se introducen 3 atm. de nitrógeno y el contenido de la caldera se calienta agitando (150 revoluciones por minuto) a 60°C. A continuación y siguiendo con la agitación se introducen con una bomba, continuamente, en la caldera a una velocidad de 60 partes por hora una mezcla de 550 partes de metanol, 450 partes de formaldehido-di-(2.3-



242876

dibromopropilo)-acetal y 500 partes de butano técnicamente puro [Punto de ebullición (760 mm) -10° hasta +52°].

La adición ha terminado en el plazo de 25 horas. La caldera se enfría, el producto en forma de perlas se filtra en vacío y durante breve tiempo se seca a temperaturas hasta 20°C. El producto se puede emplear para la fabricación de cuerpos espumosos, que solamente se queman aplicándoles la llama extraña.

EJEMPLO 9.

10. En una caldera de presión con agitador se introducen: 12 000 partes de agua, 30 partes del polimerizado mixto de 94 % de vinilpirrolidón y 6 % de acrilato de metila así como 6 partes de pirofosfato de sodio. La caldera se cierra y el contenido se agita durante breve tiempo y se inyecta nitrógeno a 2 atm. Después, continuando la agitación, se introduce una solución de 600 partes de di-(2.3-dibromopropilo)-éter, 40 partes de peróxido lauroílico y 1000 partes de difluor-diclorometano en 10 000 partes de estírol y el contenido se polimeriza a 80° C durante 30 horas. Después de enfriar se obtiene un polimerizado en forma de perlas de 0,5 hasta 3 mm de diámetro, que se centrifugan. Del polimerizado en forma de perlas se pueden obtener cuerpos espumosos resistentes a la inflamación.

25.

N O T A

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

30.

242876



- se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 13 de julio de 1957, nº B 45311, acogándose por lo tanto a los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
5. la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición en España por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 233.921, concedida en 12 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la fabricación de polímeros de estireno
10. difícilmente inflamables"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
- 12.- Mejoras en el procedimiento para la fabricación de polímeros de estireno difícilmente inflamables, objeto de la patente principal caracteri-
15. zadas porque los polimerizados estirólicos de difícil inflamación, contienen una pequeña cantidad de un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1.
20. 2º.- Mejoras según reivindicación 1ª, caracterizadas porque los polimerizados estirólicos de difícil inflamación, contienen un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1, donde la cantidad del compuesto bromado se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo en la mezcla, referido al peso del polimerizado estirólico, sea de 0,5 a 6 porcientos en peso.
25. 3º.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados estirólicos de difícil inflamación, contienen formaldehído-di-(2.3-dibromo-propilo)-acetal, donde la cantidad del acetal se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo
30. de la mezcla, referido al peso de polimerizado estirólico,



242876

sea de 0,5 hasta 6 % en peso.

5. 4ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados estirólicos expansibles de difícil inflamación contienen una pequeña cantidad de un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1.

10. 5ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados estirólicos expansibles de difícil inflamación, contienen un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1, donde la cantidad del compuesto bromado se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo en la mezcla, referido al peso de polimerizado estirólico, sea de 0,5 a 6 % en peso.

15. 6ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados estirólicos expansibles de difícil inflamación contienen formaldehído-di-(2.3-dibromopropilo)-acetal, donde la cantidad del acetal se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo de la mezcla, referido al peso de polimerizado estirólico, sea de 0,5 hasta 6 % en peso.

20. 7ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados mixtos expansibles de difícil inflamación de estírol y acrilnitrilo con por lo menos 50 % en peso de estírol, contienen un acetal o un éter de 2.3-dibromopropanol-1, donde la cantidad del compuesto bromado se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo de la mezcla, referido al peso del polimerizado mixto de estírol-acrilnitrilo, sea de 0,5 hasta 6 % en peso.

30. 8ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los polimerizados mixtos

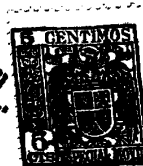


242876

- termoplásticos expansibles de difícil inflamación de estirolo y divinilbenzol con máximo 1% de divinilbenzol, contienen un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1, donde
5. la cantidad del compuesto bromado se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo de la mezcla, referido al peso del polimerizado mixto de estirolo-divinilbenzol, sea de 0,5 hasta 6 % en peso.
- 9<sup>a</sup>.- Mejoras según reivindicaciones anteriores
10. caracterizadas porque los polimerizados estirólicos porosos de difícil inflamación contienen una pequeña cantidad de acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1.
- 10<sup>a</sup>.- Mejoras según reivindicaciones anteriores
15. caracterizadas porque los polimerizados estirólicos porosos de difícil inflamación, contienen un acetal o éter de 2.3-dibromopropanol-1, donde la cantidad del compuesto bromado se ha dimensionado de manera que el contenido de bromo de la mezcla, referido al peso del polimerizado estirólico, sea 0,5 a 6 % en peso.
20. 11<sup>a</sup>.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores caracterizadas porque a los polimerizados estirólicos se agrega una pequeña cantidad de un acetal o éter de 2.3-dibromo-propanol-1.
- 12<sup>a</sup>.- Mejoras según reivindicaciones anteriores
25. caracterizadas porque al estirolo monómero se le agrega una pequeña cantidad de un acetal o éter de 2.3-dibromo-propanol-1 y el estirolo se polimeriza en esta mezcla.
- 13<sup>a</sup>.- Mejoras, según reivindicación 12<sup>a</sup>,
30. caracterizadas porque el estirolo se polimeriza en forma mixta con una pequeña cantidad de otro compuesto

242876

3 JUL



polimerizable.

5. 14<sup>a</sup>.- Mejoras , según reivindicaciones 12<sup>a</sup> o 13<sup>a</sup>, caracterizadas porque a la mezcla a polimerizar se le agrega un agente de expansión que tenga la capacidad de expandir el polimerizado estirólico formado.

15<sup>a</sup>.- Mejoras, según reivindicaciones 12<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizadas porque la polimerización se realiza en suspensión acuosa.

10. 16<sup>a</sup>.- Mejoras, según reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizadas porque la masa expansible se calienta a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento del polimerizado estirólico.

15. 17<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 233.921, concedida en 12 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la fabricación de polímeros de estireno difícilmente inflamables"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de quince

Madrid,

3 JUL. 1958

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK,  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET