

253968



253968

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de KOPPERS COMPANY, INC., Entidad norteamericana, residente en 436 Seventh Avenue - PITTSBURGH, Zone 19 (Pennsylvania) -EE.UU.-

p o r

"METODO DE PREPARACION DE UN POLIMERO DE VINIL ARILO DILA-

TABLE Y AUTO-EXTINTOR"

INVENTORES: John Joseph Tress }
Alvin Richard Ingram } de nacionalidad norteamer-
William J. Heilman } ricanos.

PRIORIDADES: Sol. Pat. EE.UU. nº 778.565, del 8-12-58, y
nº 778.566 "

—oooOooo—
=

253968



5

Esta invención se relaciona con materiales poliméricos retardadores de combustión y auto-extintores y con un método para producirlos. En un aspecto específico, se relaciona con espumas de baja densidad que comprenden polímeros de vinil arilo, especialmente polistireno o copolímeros suyos, que tienen incorporados bromo o una combinación sinérgica de agentes retardadores de combustión o antiflamígeros o retardallamas. En otro aspecto, se relaciona con partículas poliméricas expansibles de compuestos de vinil arilo que contienen una combinación de agentes retarda-llamas.

10

En los años recientes, los especializados en el arte han tratado de producir una espuma polimérica que sea auto-extintora o retarda-llamas. El éxito en la preparación de tal espuma puede muy bien determinar el futuro de los materiales estructurales con núcleo de espuma en la industria de la construcción. Como requisito previo para el uso de espuma polimérica como material aislante en la construcción de edificios, han de satisfacerse ciertas especificaciones establecidas por los laboratorios de investigaciones sobre incendios de los que suscriben, por lo que respecta a las propiedades antiflamígeras de la espuma. Evidentemente, una espuma muy inflamable sería inadecuada para la construcción, ya que el uso de tal espuma acentuaría los peligros de incendio siempre presentes en edificios y viviendas. Las espumas poliméricas se usan también en grado considerable para la producción de objetos decorativos y funcionales de uso doméstico. Desde el punto de vista de la seguridad, es muy conveniente que tales objetos sean antiflamígeros.

15

20

25.

Por "retarda-llamas" o "antiflamígero" damos a entender que el grado de combustión de un material determinado es considerablemente inferior al de un material no tratado. Una vez que se ha eliminado la llama del material antiflamígero, cesará de arder, es decir, que es auto-extintor. La capacidad retarda-llamas de la espu-

30

253968



ma polimérica puede determinarse con precisión mediante una estricta modificación vertical del método de ensayo ASTM D-635-56, descrito seguidamente.

5 En la Patente Estadounidense nº 2.894.918 de John J. Killoran y otros, se describe un método de producción de material re-
tarda-llamas almacenable, capaz de ulterior expansión en una estructu-
ra polimérica íntegramente celular, completamente recubierto con un
hidrocarburo no volátil muy colorado y óxido de antimonio. Este mate-
rial posee excelentes propiedades antiflamígeras, aunque el método
10 implicado en su preparación es algo costoso.

Han sido sugeridos por los especialistas en la materia
otros numerosos métodos de preparación de una espuma polimérica an-
tiflamígera. Por ejemplo, se ha propuesto (patente alemana nº
1.002.125) añadir bromo a monómero estireno o mezclas de polistireno
15 y monómero estireno y hacer una espuma del material resultante. Las
espumas producidas por este método tienen una elevada densidad volu-
métrica, generalmente superior a unas 5 libras por pié cúbico. Esta
densidad relativamente elevada aumenta enormemente el costo de la es-
puma. Otro proceso propuesto en la literatura implica el tratamiento
20 de partículas de polistireno con vapor de bromo para producir un mate-
rial retarda-llamas. Los costos por equipo para la operación de vapo-
rización son evidentemente elevados, siendo por tanto difícil poner
en práctica tal proceso en gran escala. Algunos intentos suponían el
uso de cantidades limitadas de compuestos orgánicos, por ejemplo bro-
25 muros orgánicos, como aditivos destinados a acentuar las propiedades
antiflamígeras del polistireno y otros polímeros. Muchos de estos adi-
tivos son de costo elevado y difíciles de obtener. Además, algunos de
ellos tienden a escapar del material polimérico; de aquí que su efec-
to retarda-llamas no sea permanente.

30 Esta invención consiste en un método de preparación de

253968



5 un polímero vinil arilo expansible y auto-extintor, que comprende la integración, dentro de las partículas, de un hidrocarburo alifático volátil con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C , caracterizado por la suspensión de dichas partículas en un medio acuoso en presencia de por lo menos un 2% por peso de bromo, basado en el peso de dichas partículas, la activación del bromo en el medio, por lo menos hasta que el color de éste cambie de naranja a un amarillo pálido y la recuperación del polímero del medio.

10 De acuerdo con una modificación de la invención, se incorpora en la masa polimérica de un 0,5 a un 4% por peso de un compuesto de fósforo, junto con el hidrocarburo alifático, teniendo el compuesto de fósforo la fórmula empírica $R_1R_2R_3PO_n$, en la que R_1 es un radical hidrocarburo alifático que tenga por lo menos 4 y no más de 10 átomos de carbono, R_2 y R_3 son radicales alquilo que tienen
15 de 4 a 10 átomos de carbono, fenilo, alquilo inferior fenilo, fenilo alquilo inferior o hidrógeno, y n es un entero de un valor no inferior a 3 y no superior a 4. Cuando se incluye el compuesto de fósforo, se necesita una cantidad menor de bromo. Debe hallarse presente suficiente bromo para disponer la combinación química de un bromo
20 con el polímero en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 1,75% por peso, basado en el peso de las partículas polímeras.

25 De acuerdo con un aspecto de la invención, se añaden a una suspensión acuosa que contenga bromo partículas poliméricas de vinil arilo, tales como partículas de polistireno o de un copolímero de estireno y monómeros tales como el butadieno, alfa-metilestireno, isobutileno, acrilonitrilo y similares. Se calienta la suspensión y se activa el bromo en ella contenido para hacerle combinarse químicamente con las partículas polímeras. El polímero bromado es seguidamente lavado y secado para producir un material polimérico antiinflamero.
30 ger. Antes de la fase de bromación, durante ella o después de ella,

253968



5 se incorpora en las partículas de polistireno, mediante procedimientos comunes, un hidrocarburo alifático volátil, incluyendo los hidrocarburos clorados, con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C , por ejemplo el isopentano, isooxano, n-pentano, neopentano, butano, 2,4-dimetilpentano, éter de petróleo, etc. Seguidamente, pueden expandirse parcialmente las partículas bromadas expansibles mediante calentamiento empleando agua caliente, vapor de agua, dispositivos de frecuencia de radio o infrarrojos, para formar un producto parcialmente dilatado de baja densidad, capaz de ulterior expansión mediante calentamiento formando una espuma retarda-llamas de baja densidad. La espuma retarda-llamas se produce también directamente mediante la dilatación de material bromado expansible empleando los medios anteriormente descritos.

15 Las partículas poliméricas preferiblemente utilizadas en la presente invención son comercialmente asequibles, de forma esférica o irregular, cuyo tamaño oscila, por ejemplo, entre los que pasan a través de cribas (estadounidenses) de 6 a 60 mallas.

20 La bromación de las partículas poliméricas se lleva a cabo en suspensión acuosa. Se emplean hasta 9 a 12 partes por peso de partículas polímeras por cada 6 partes de agua en la suspensión, sin correr el riesgo de aglomeración o sedimentación de las partículas. Es conveniente usar suspensiones que comprendan partes aproximadamente iguales, es decir, una relación de peso de 1:1 entre polímero y agua. La suspensión se estabiliza añadiéndole del 0,1 al 5% de un agente dispersante o estabilizador, basado en el peso total de la suspensión. Cualquiera de los agentes estabilizadores orgánicos o inorgánicos bien conocidos es adecuado para este fin. Entre los dispersadores orgánicos, los sulfonatos alquilarilos son muy indicados. Entre los dispersadores inorgánicos están indicados el óxido de cinc, carbonato cálcico, bentonita, talco, caolín, fosfato cálcico, óxido

25

30

253968



alumínico, sulfato bórico, carbonato magnésico y similares, Particularmente eficaces son los fosfatos difícilmente solubles descritos en la patente estadounidense No. 2.594.913, de J.M. Grim.

5 El bromo se añade al medio en suspensión en una cantidad que oscila entre el 2 y el 10% (excepto en el caso de la combinación sinérgica de retarda-llamas, en la que se incluye el compuesto de fósforo antes mencionado), basado en el peso de las partículas poliméricas usadas. Si se añade a la suspensión en la que no se emplea el compuesto de fósforo menos del 2% por peso de bromo, el producto
10 resultante no será auto-extintor. El límite superior de concentración de bromo es un límite práctico más bien que teórico, puesto que es evidentemente deseable poner en práctica un proceso con un consumo mínimo de materias primas, siempre que se obtenga un producto aceptable. En la versión preferente de nuestra invención, se añade a la
15 suspensión de un 2 a un 4% por peso de bromo. Este puede añadirse a la suspensión indistintamente en forma líquida o gaseosa.

Es preferible, para los fines de nuestro original método, añadir el bromo a la suspensión antes de que se agreguen a ésta las partículas polímeras. Si éstas se añaden a la suspensión antes de la
20 adición del bromo, es difícil a veces conseguir un íntimo y uniforme contacto entre el bromo y el polímero, no siendo uniforme ni completamente retarda-llamas el producto resultante.

Para efectuar la bromación de las partículas, ha de hacerse reactivo al bromo mediante su activación o poniéndolo en contacto
25 con un agente activador o iniciador de radical libre. Como agente activador del bromo puede emplearse la luz ultravioleta de una fuente comercialmente asequible, por ejemplo una lámpara solar de la General Electric de 275 watos, si bien no es preferible el empleo de esa técnica debido al prolongado tiempo de reacción requerido para la
30 bromación. En la versión preferente de nuestra invención se añade al

253968



5 sistema un iniciador del tipo de radical libre en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5% por peso, basado en el peso del polímero. Entre los iniciadores de radical libre adecuados para su uso en nuestra invención, figuran los que se descomponen rápidamente para producir radicales libres dentro del grado de temperatura requerido para nuestra técnica de bromación, es decir, a una temperatura comprendida entre unos 40 y 120°C. Como ejemplos de iniciadores de radical libre, con los grados preferibles de temperatura para su uso, figuran el persulfato potásico (70-100°C), peróxido de benzoílo (80-95°C), peróxido de lauroílo (60-90°C), perbenzoato de t-butilo (100-115°C), peróxido de dicumilo, peróxido de bis-p-clorobenzoílo (80-95°C), peróxido de acetilo (75-90°C), peróxido de bis-2,4-diclorobenzoílo (70-85°C), peróxido de bis-(1-naftoílo) (55-70°C), hidropéroxido de cumeno (100-115°C), 2-azo-bis-(isobutilonitrilo) (70-85°C), hidropéroxido de t-butilo (95-110°C), perborato sódico, peróxido carbonato sódico, peróxido de di-t-butilo (110-125°C), ácido paracético, persulfato sódico, peróxido pirofosfato sódico, etc. Los iniciadores preferibles son el persulfato potásico, el peróxido de lauroílo y el peróxido de benzoílo. La concentración preferible de estos iniciadores es aproximadamente del 0,1 al 2% por peso, basado en el peso de polímero.

15 Aunque el iniciador de radical libre puede añadirse durante todo el curso de la reacción, es preferible con el fin de asegurar un íntimo contacto entre el iniciador y el bromo, añadirlo conjuntamente con el bromo o en cualquier momento antes de que las partículas polímeras sean cargadas al sistema en suspensión. Si se utiliza esta versión preferente, el tiempo de reacción requerido para la bromación resulta acortado y la reacción puede completarse más eficazmente.

25 Para eliminar cualquier problema de corrosión que pueda surgir debido a la presencia de bromuro libre o BrH libre en el producto final, es conveniente calentar la suspensión bajo condiciones

30

253968



de reflujo para expulsar el bromo y BrH residuales de las partículas polímeras. También puede neutralizarse el bromo libre mediante la adición de amoníaco o soluciones acuosas de sales tales como el nitrito sódico.

5 Ya hemos mencionado que la temperatura requerida para nuestra nueva técnica de bromación (usando un compuesto capaz de formar radicales libres) oscila entre 40 y 120°C. Por debajo de 40°C no hay suficiente reacción entre el bromo y las partículas poliméricas que dé lugar a un producto final que sea retardadllamas. Por encima de 120°C hay algún peligro de aglomeración de partículas. Además, es preciso recurrir a equipo que resista presiones muy elevadas. Las temperaturas preferidas son entre 70 y 100°C.

10 A las temperaturas inferiores de la presente invención, es decir hasta unos 100°C, la bromación se lleva a cabo convenientemente a la presión atmosférica. Si la temperatura de reacción escogida se aumenta hasta 120°C, la presión de reacción ha de aumentarse correspondientemente. Presiones de hasta unas 100 lpc a la temperatura máxima son eficaces.

15 El tiempo requerido para la bromación varía con la temperatura de reacción y el modo de activación usado. Se obtiene una indicación de un grado sustancial de bromación cuando el cambio de color de la mezcla de reacción pasa de naranja a amarillo pálido. A 90°C, usando peróxido de lauroílo al 0,74%, este cambio de color se produce al cabo de unos 5 minutos. A esa misma temperatura, el cambio de color se produce en 20 a 30 minutos usando peróxido de benzóílo al 0,45% y en 30 a 40 minutos empleando persulfato potásico al 0,50%. A 75°C, el tiempo de reacción con el peróxido de lauroílo es de 45 minutos; con el peróxido de bezóílo es de 3 horas; y con el persulfato potásico de 2 horas.

25 Si se emplea luz ultravioleta para activar el bromo, son

253968



eficaces unas temperaturas muy inferiores, del orden de 40 a 60°C. Sin embargo, se requieren por lo menos unas 2,5 a 3 horas para completar la reacción de bromación.

5 Antes de la bromación, durante ella o después de ella, se incorpora en las partículas polímeras un hidrocarburo alifático volátil que hierva entre -10 y 81°C, tal como éter de petróleo. Se forma una suspensión acuosa estable que contenga las partículas polímeras y el hidrocarburo alifático. Se mantiene un íntimo contacto entre el hidrocarburo y el polímero, incorporándose así en las partículas de un 4 a un 15% por peso del hidrocarburo, basado en el peso de las partículas. Las suspensiones son estabilizadas mediante un agente estabilizador o suspensor del tipo anteriormente descrito como adecuado para preparar las suspensiones acuosas de bromación. Generalmente, la impregnación de las partículas poliméricas se lleva a cabo manteniendo la suspensión a temperaturas de 70 a 120°C durante 1 a 4 horas.

10

15

Como la suspensión acuosa requerida para nuestra nueva técnica de bromación se forma prácticamente de igual manera que la empleada para la impregnación de partículas polímeras con el hidrocarburo alifático volátil, es conveniente bromar e impregnar simultáneamente. Esto puede hacerse simplemente efectuando la bromación en el grado preferible de temperatura, es decir a unos 70 a 100°C y prolongando el tiempo de reacción a una a cuatro horas para asegurar la completa impregnación de las partículas polímeras bromadas con el éter de petróleo.

20

25

Una vez completada la impregnación con el hidrocarburo alifático, o también después de haberse completado la bromación, si se impregnó el polímero antes de la fase de bromación, se suprime el agua de las partículas polímeras y se lavan. Generalmente, si se usa en la suspensión un agente estabilizador orgánico, es suficiente un lava-

30

253968



5 do con agua. Si se emplea un dispersador inorgánico tal como el fosfato cálcico, se ajusta la suspensión polímera a un pH inferior a 1,8 aproximadamente mediante la adición de ácido mineral fuerte concentrado, por ejemplo ClH ó NO_3H . Entonces se emplea un lavado con agua para eliminar el ácido libre de las partículas polímeras. Estas partículas pueden lavarse también y secarse en forma similar después de la bromación, impregnándose seguidamente en suspensión acuosa con hidrocarburo alifático, lavándose y secándose.

10 Las partículas polímeras son secadas a temperatura ambiente o ligeramente elevada. Pueden esparcirse simplemente sobre una superficie plana y dejarse secar a la temperatura ambiente hasta que fluyan libremente. En la práctica comercial, las partículas poliméricas dilatables se colocan en un horno de circulación forzada durante 10 a 20 minutos a unos 120 a 140°F. El tiempo de secado y la temperatura varían con el grado de circulación de aire conseguido en el horno y con el espesor de la capa de partículas a secar. Se tiene cuidado de evitar una sustancial volatización del hidrocarburo alifático situado dentro de las partículas.

15
20 Las partículas dilatables bromadas secas pueden calentarse inmediatamente empleando medios convencionales para la formación de una espuma de escasa densidad, es decir, una espuma cuya densidad sea inferior a unas 3 libras por pié, o bien pueden almacenarse o venderse a los productores de espumas. Las partículas pueden dilatarse parcialmente para producir un producto íntegro, libremente fluido y de escasa densidad del que sólo se haya volatilizado una porción del hidrocarburo alifático. Tales partículas parcialmente dilatadas son muy adecuadas a efectos de moldeados. La volatilización parcial puede conseguirse mediante calentamiento, empleando vapor de agua, agua caliente o dispositivos de frecuencia de radio o infrarrojos.

25
30



253968

Las partículas previamente dilatadas pueden almacenarse o venderse como tales. Se dilatan más mediante la aplicación de calor en la forma antes descrita, para formar una espuma íntegra, de escasa densidad y auto-extintora.

5 El perfeccionado producto espumoso producido de acuerdo con el método preferente de la invención comprende una espuma polimérica de vinil arilo que contiene del 0,5 al 1,75% aproximadamente, por peso, de bromo químicamente combinado y de un 0,5 a un 4% aproximadamente, por peso, de un compuesto de fósforo de elevado punto de ebullición, integrado con aquella, cuya fórmula empírica es $R_1R_2R_3PO_n$ en la que R_1 es un radical hidrocarburo alifático que tiene por lo menos 4 y no más de 10 átomos de carbono, R_2 y R_3 son radicales escogidos del grupo consistente en radicales alquilos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, fenilo, alquilo inferior fenilo, fenil alquilo inferior e hidrógeno, y n es un entero que tiene un valor de 3 ó 4.

10 Hemos observado ya que el compuesto de fósforo de la clase antes indicada y el bromo químicamente combinado operan sinérgicamente proporcionando poder retarda-llamas a las espumas de la invención. Al aumentarse la cantidad de bromo combinado, disminuye la cantidad de compuesto de fósforo requerida para preparar una espuma retarda-llamas. Por ejemplo, para unas espumas que contengan un 1% por peso de bromo combinado, la concentración mínima de compuesto de fósforo requerida es generalmente del 1 al 1,25% por peso, aproximadamente. Cuando la cantidad de bromo combinado se aumenta al 1,5% por peso, la cantidad necesaria de compuesto de fósforo se reduce generalmente a un 0,5% aproximadamente, por peso. Cuando la cantidad de bromo combinado en la espuma polimérica aumenta al 2% por peso, no se requiere ningún compuesto de fósforo. Para obtener el efecto sinérgico descrito y reivindicado aquí, la cantidad de bromo quí-

253968



5

micamente combinado ha de ser entre 0,5 y 1,75% por peso, basado en el peso de polímero, y la cantidad de compuesto de fósforo entre el 0,5 y el 4% por peso, basado también en el peso del polímero. No se ve ninguna ventaja particular en el empleo de una cantidad de compuesto de fósforo superior al 4% aproximadamente, por peso. Es conveniente no usar más de esa cantidad, puesto que un exceso de compuesto de fósforo tiende a provocar la adherencia recíproca de las partículas poliméricas dilatables en estado de reposo.

10

El uso de la combinación sinérgica de ingredientes retarda-llamas determina un producto superior debido al efecto de las grandes cantidades de bromo combinado sobre la capacidad de moldeo del producto. Al aumentarse la cantidad de bromo combinado, el material polimérico se hace más difícil de fundir y se requieren unas mayores presiones de moldeo para hacer espuma. Esto es particularmente cierto cuando la cantidad de bromo combinado es superior al 4% aproximadamente, basado en el peso de las partículas poliméricas.

15

20

El efecto sinérgico del bromo combinado y del compuesto de fósforo están indicado claramente por el hecho de que una espuma polimérica bromada que contenga aproximadamente un 1,5% por peso de bromo combinado y ningún compuesto de fósforo es completamente consumida por la llama durante el ensayo de combustión ASTM vertical modificado a que antes se hizo referencia. Además, una espuma polimérica que contenga hasta un 5% por peso de compuesto de fósforo, pero sin bromo, tampoco es retarda-llamas, como queda indicado por el mismo método de ensayo.

25

30

A fin de obtener los notables resultados sobre los que se halla basada la invención, es preciso elegir un compuesto de fósforo de la clase indicada. Entre los miembros específicos de esa clase figuran el 2-etilexildifenilfosfato, el trisooctilfosfito, el fosfato de bis-(2-etilexil) hidrógeno, el triisobutilfosfato, el fosfito

253968



de feniloctileno y similares. No se obtuvieron aceptables productos retarda-llamas empleando ésteres de fósforo tales como el tricresilfosfato, trifenilfosfato, trifenilfosfito, tributoxietilfosfato y tris(cloroetil)fosfito, como queda indicado por los datos comparativos de los ejemplos descritos más adelante.

5

Las partículas poliméricas dilatables antiinflamígeras con las que se preparan las espumas retarda-llamas de la invención, tienen integradas aproximadamente de un 4 a un 15% por peso, basado en el peso de las partículas poliméricas, de un hidrocarburo alifático volátil, tal como los butanos, pentanos y exanos poliméricos o mezclas de los mismos con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C.

10

Para preparar el material polimérico provisto de una combinación de ingredientes retarda-llamas, se lleva a cabo la bromación del polímero aromático vinilo en suspensión acuosa, generalmente de acuerdo con la técnica antes descrita, con la excepción de que la suspensión acuosa contenga bromo en una cantidad suficiente para combinar este elemento químicamente con el polímero en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 1,75% por peso, basado en el peso de las partículas poliméricas. Esto se lleva a cabo convenientemente cargando la suspensión con un exceso de bromo, generalmente en una cantidad que oscile entre el 1 y el 3,5% por peso, sobre la base del polímero.

15

20

Los compuestos de fósforo de la clase antes descrita son preferiblemente incorporados a las partículas polímeras juntamente con el hidrocarburo alifático, puesto que esos compuestos, como clase, son solubles en hidrocarburos e insolubles en agua. Así, antes de impregnar las partículas poliméricas con el hidrocarburo volátil, se disuelve en el hidrocarburo de un 0,5 a un 4% por peso de compuesto de fósforo. Es posible incorporar el compuesto de fósforo en el producto final disolviéndolo en el monómero vinil arilo o combinándolo

25

30

253968



mecánicamente con el polímero bromado.

Nuestra invención queda mejor ilustrada mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

5 Se preparó un medio en suspensión acuosa añadiendo a
900 g de agua, 62,4 g de fosfato tricálcico y 0,15 g de Nacconol NRSF,
un surfactante comercialmente asequible que comprende esencialmente
sulfonato de sodio dodecil benceno. Se añadieron 12 g de bromo líqui-
do al medio en suspensión. Después de dos minutos de constante remo-
10 vido, se disolvió el bromo. Se agregó una cantidad de 600 g de partí-
culas de polistireno, que habían sido previamente impregnada con un
7% por peso de éter de petróleo (p.e. 35-60°C), a la suspensión agi-
tada, dejándole absorber bromo durante 10 minutos. Luego se añadieron
3 g de $K_2S_2O_8$ para iniciar la reacción, elevándose la temperatura del
15 medio de la reacción a 90°C en un sistema cerrado. Se dejó continuar
la reacción hasta que el medio cambió de color de naranja a amarillo
pálido. El tiempo total de la reacción fué de unos 40 minutos. Se
ajustó el medio de la reacción a un pH 1 con ClH concentrado, reti-
rándose seguidamente las partículas y lavándose con agua. Se espar-
20 cieron sobre una superficie plana y se dejaron secar a la temperatura
ambiente hasta que adquirieron una libre fluidez.

Se probó el poder retarda-llamas de las partículas dilata-
bles de polistireno mediante el siguiente método. Se fundieron 10 g
de las partículas bromadas en un plato de aluminio durante 30 minutos
sobre una placa caliente a 266-288°C. Se retiró el polímero fundido
25 de la placa caliente e inmediatamente se sometió al fuego de un que-
mador Fisher. La parte superior del quemador (con una llama azul in-
tenso) se mantuvo a 1 a 1½ pulgadas por encima del polímero fundido
durante 15 segundos. Se registró el tiempo requerido por el polímero
para extinguir su combustión tras su apartamiento de la llama. El tiem

253968



po de la auto-extinción fué de 6 segundos. Un tiempo de auto-extinción inferior a 30 segundos es ya una medida de una buena capacidad retarda-llamas.

5 Las restantes partículas poliméricas dilatables fueron calentadas en agua a 99°C durante 5 minutos y luego fueron moldeadas en bloques de espuma auto-extintoras mediante chorros de vapor activo común a una presión de 22 a 25 lpc. La densidad de los bloques era de 2 libras por pié cúbico y su tamaño de 6 x 6 x 2 pulgadas. Se cortó la espuma en tiras de 6 x 1 x $\frac{1}{8}$ pulgadas y se probó su capacidad retarda-llamas empleando el método de ensayo ASTM D-635-44. Se observó 10 que su auto-extinción tenía lugar en 0 pulgadas, indicando así un completo poder retarda-llamas.

EJEMPLO II

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I se realizaron numerosos ensayos para determinar unos adecuados agentes activadores de la reacción, el porcentaje de bromo (basado en el peso de las partículas polímeras requeridas), las condiciones de temperatura y el tiempo de la reacción. Los datos de estos ensayos aparecen resumidos en la siguiente Tabla I.

253.968

TABLA I

Ensayo	Polimero (1)	Peso de polímero cargado.	Peso % Br en susp. base pol.	Tipo iniciad.	Peso iniciad. g	Peso % iniciad base polímero	Máxima temp. reaco. °C	Tiempo reaco. horas	Ensayo partic. tiempo autoex. Segundo	Ensayo espuma, distar-tinción, en pulgadas
1	Polistireno	100	0,0	K ₂ S ₂ O ₈	2	2	90	3	-	Completamente consumido
2	Polistireno	750	1,0	K ₂ S ₂ O ₈	15	2	90	3,5	-	Completamente consumido
3	Polistireno	600	1,5	K ₂ S ₂ O ₈	2,7	0,5	90	0,5	120	Completamente consumido
4	Polistireno	600	2,0	Peróxido lauroflo	1,10	0,18	90	4	10	-
5	Polistireno	60	2,0	Peróxido benzoflo	0,135	0,225	90	4	6	-
6	Polistireno	600	2,0	Peróxido benzoflo	2,7	0,45	75	3	15	-
7	Polistireno	600	2,0	Peróxido lauroflo	2,22	0,375	90	0,8	0	-
8	Copolímero, 85% estireno, 15% alfa metil estireno	600	2,0	Peróxido benzoflo	2,7	0,45	90	1,5	0	-
9	Polistireno	600	2,0	Peróxido lauroflo	2,44	0,75	75	1,5	5	-
10	Polistireno	750	2,0	H ₂ O ₂	15	2,0	50	3	6	-
11	Polistireno	100	2,0	K ₂ S ₂ O ₈	2	2,0	100	1	-	0
12	Polistireno	600	2,0	Lámpara solar	-	-	55	2,5	10	-
13	Polistireno	60	4,0	Peróxido benzoflo	0,27	0,45	120	1	7	-
14	Polistireno	60	4,0	Peróxido benzoflo	0,3	0,5	90	4	8	-
15	Polistireno	600	4,0	K ₂ S ₂ O ₈	3	0,5	100	1	-	0
16	Polistireno	60	8,0	Peróxido benzoflo	0,27	0,45	120	1	7	-

(1) Las partículas polímeras contenían un 7% por peso de éter de petróleo.

253968



Los datos de la Tabla I indican claramente que las suspensiones de impregnación han de contener por lo menos un 2% por peso de bromo. También se muestra que la luz ultravioleta y unos pequeños porcentajes de una amplia variedad de iniciadores de radical libre son eficaces en una amplia gama de temperaturas en la activación del bromo.

EJEMPLO III

Se repitió el ejemplo I empleando 60 gramos de partículas de polistireno sin contener ningún hidrocarburo alifático. Las partículas bromadas fueron suspendidas seguidamente en 160 ml de agua conteniendo 18,72 g de fosfato tricálcico, 0,045 g de sulfonato de alquil arilo y 10,5 ml de éter de petróleo (11% por peso sobre la base de polímero). La suspensión se mantuvo a 90°C durante cuatro horas en un sistema cerrado. Las partículas dilatadas así producidas fueron calentadas con vapor de agua para formar una espuma que era auto-extintora en 0 pulgada mediante el ensayo ASTM.

EJEMPLO IV

Se repitió el ejemplo I utilizando 600 g de polistireno sin contener ningún hidrocarburo volátil. La bromación y la impregnación se realizaron simultáneamente añadiendo 105 ml de pentano a la suspensión de bromación que contenía las partículas de polistireno. Las resultantes partículas dilatadas fueron calentadas en la forma descrita en el Ejemplo I, para formar una espuma retarda-llamas.

EJEMPLO V

Se cargó un matraz de reacción de 2 litros, equipado con un agitador, con 750 ml de agua destilada. Después de empezarse la agitación, se añadieron 15 g de persulfato potásico, 15 gramos de fosfato tricálcico y 15 g de bromo. Se requirieron aproximadamente 10 minutos para disolver por completo el bromo. Se suspendió en el medio una cantidad de 750 g de partículas de polistireno (10 a 40 mallas).

253968



5.-

Se calentó la suspensión a 90°C por un período de $\frac{1}{2}$ hora y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas más. Se añadió de 1 a 2 ml de una solución de nitrito sódico al 10% a la suspensión para neutralizar el exceso de bromo. Una vez completada la adición de nitrito, se refluyó la mezcla en reacción a 100°C durante una hora y luego se enfrió. Se aciduló la mezcla con ácido clorhídrico hasta un pH de 1,8 aproximadamente. Luego se separaron las partículas polímeras de la suspensión y se lavaron hasta neutralizarse con agua. Las resultantes partículas bromadas fueron esparcidas sobre una mesa y se dejaron secar al aire. Las partículas contenían un 1% por peso de bromo combinado.

10

Se impregnó una porción de 120 g de las partículas de polistireno bromado en una suspensión que contenía 130 ml de pentano normal, 2,1 g de 2-etilexildifenilfosfato (1,75% por peso, sobre la base de polímero) y un 3% de carbonato cálcico (basado en el peso del polímero). Se mantuvieron las partículas en suspensión durante 12 horas a 40°C. Seguidamente fueron tratadas con ácido, lavadas y secadas.

15

Las partículas impregnadas fueron dilatadas en agua a 99°C durante 5 minutos y luego fueron moldeadas en bloques de espuma auto-extintora empleando chorros de vapor de agua activo convencional a una presión de 22 a 25 lpc. La densidad de los bloques (de 6 x 6 x 2 pulgadas) era de dos libras por pié cúbico.

20

Se cortó la espuma en tiras de 6 x 1 x $\frac{1}{2}$ pulgadas y se ensayó su capacidad retarda-llamas mediante el método ASTM modificado vertical que más adelante se describe. Se montaron las tiras de espuma con sus ejes longitudinales en posición vertical y se marcaron a un cuarto de pulgada de su extremo inferior y a intervalos de 1 pulgada por encima de la marca de $\frac{1}{4}$ de pulgada. Se utilizó una llama para quemar (o fundir si la espuma era completamente antiflamígera) $\frac{1}{4}$ de pulgada del bloque de espuma, de abajo arriba. Seguidamente se apartó

25

30

253968



la llama y se midieron y registraron las pulgadas de espuma quemada hasta que la llama quedó extinguida. Una distancia de auto-extinción de 1 pulgada o menos indica que la espuma en cuestión posee unas satisfactorias propiedades antiflamígeras.

5 La espuma antiflamígera preparada según se describe líneas atrás, fué sometida a la prueba de combustión y resultó ser auto-extintora en 0 pulgada, indicando así un completo poder retardallamas.

EJEMPLO VI

10 Se preparó una serie de espumas siguiendo el procedimiento del Ejemplo V, con la excepción de que la cantidad de 2-etilexil-difenilfosfato disuelta en el pentano e incorporada en la espuma fué variada. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Muestra núm.	% Br basado en el peso de polí- mero	% de compuesto de fósforo, basado en el peso del polímero	Distancia de auto-extin- ción en pul- gadas
1	1	1,50	1
2	1	1,25	0
3	1	1,00	1 1/4
4	1	0,75	4
5	1	0,50	3 1/2
6	1	0,25	3 1/2
7	1	0,00	Completamente consumida

25 Los datos de la Tabla II indican claramente el efecto sinérgico de la combinación de los agentes retarda-llamas, ya que la completa omisión del 2-etilexildifenilfosfato resultó en una espuma que fué completamente consumida cuando se sometió a la prueba de combustión vertical. Para una espuma conteniendo un 1% de bromo

30

953968



combinado, se requiere un mínimo del 1 al 1,25% por peso de 2-etil-exildifenilfosfato para comunicar a la misma un satisfactorio poder retarda-llamas.

EJEMPLO VII

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI, con la excepción de que se combinó un 1,5% de bromo con las partículas de polistireno. Los resultados de la prueba de combustión aparecen en la Tabla III.

TABLA III

10

Muestra núm.	% de Br basado en el peso de polímero	% de compuesto de fósforo basado en el peso pol.	Distancia de auto-extinción, en pulgadas.
1	1,5	2,0	0
2	1,5	1,5	0
3	1,5	1,0	0
4	1,5	0,5	1
5	1,5	0,1	3 $\frac{1}{2}$
6	1,5	0,0	Completamente consumida.

15

Los datos de la Tabla III indican que para una espuma que tenga un 1,5% de bromo químicamente combinado, la cantidad mínima de 2-etil-exildifenilfosfato requerida es del 0,5% aproximadamente, por peso. Debe advertirse que la espuma que no contiene ningún compuesto de fósforo fué de nuevo consumida por completo durante la prueba de combustión vertical.

20

EJEMPLO VIII

Se añadieron partículas de polistireno sin bromar a cuatro suspensiones comprendiendo 160 ml de agua, 0,030 g de un sulfonato de alquil arilo comercialmente asequible con el nombre de Nacconol NRSF, 0,016 g de alcohol de polivinilo y un 11% por peso (basado en el polímero) de pentano normal. Las suspensiones conte-

25

30

253968



nían también 2-etilhexildifenilfosfato en concentraciones del 2%, 3%, 4% y 5%, respectivamente, basado en el peso de las partículas polímeras. El ciclo de impregnación para cada una de las cuatro suspensiones fué de cuatro horas a 90°C. Las cuatro espumas así preparadas fueron sometidas a la prueba de combustión. Los resultados se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

Muestra núm.	% de Br basado en el peso de polímero	% de compuesto de fósforo sobre peso de polímero	Distancia de auto-extinción en pulgadas.
1	0,0	2,0	Completam. consumida
2	0,0	3,0	Completam. consumida
3	0,0	4,0	Completam. consumida
4	0,0	5,0	Completam. consumida

Los datos de la Tabla IV indican que el compuesto de fósforo, en ausencia del bromo, es ineficaz como agente retarda-llamas, independientemente de la concentración usada.

EJEMPLO IX

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo V, se preparó una espuma de poliestireno conteniendo un 1% por peso de bromo combinado y un 1,5% por peso de trisocetilfosfito. Cuando se sometió la espuma a la prueba de combustión antes descrita, resultó auto-extintora en 1/8 de pulgada, indicando un excelente poder antiflamígero.

EJEMPLO X

Se preparó una espuma de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo IX empleando como compuesto de fósforo el fosfato de bis-(2-etilhexil)-hidrógeno. Al someterse a la prueba de combustión, esta espuma resultó auto-extintora en 0 pulgada, indicando un completo poder antiflamígero.

953968



EJEMPLO XI

5 Se preparó una espuma de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo IX utilizando como compuesto de fósforo el triisobutilfosfato. Al someterse a la prueba de combustión, esta espuma resultó auto-extintora en 1/4 de pulgada, indicando un poder antiflamígero sustancialmente completo.

EJEMPLO XII

10 Se preparó una espuma de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo IX, utilizando como compuesto de fósforo el fosfito de feniloctileno. Al someterse a la prueba de combustión, esta espuma resultó auto-extintora en 1/4 de pulgada, indicando así un poder retarda-llamas sustancialmente completo.

EJEMPLO XIII

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo IX, se preparó una espuma utilizando como compuesto de fósforo el fosfito de trilaurilo. Al someterse a la prueba de combustión, esta espuma ardió en 3 pulgadas, indicando un insatisfactorio poder retarda-llamas. Similares resultados se obtuvieron utilizando una cantidad comparable de tricresilfosfato, trifenilfosfito, trifenilfosfato, tributoxietilfosfato y tris(cloroetil)fosfito.

20 De esta forma, hemos proporcionado una espuma polimérica que contiene una combinación única de agentes retarda-llamas que actúan sinérgicamente comunicando a la espuma unas notables propiedades antiflamígeras. Las nuevas espumas son de coste relativamente bajo y presentan una marcada utilidad en la preparación de paneles de aislamiento para edificios y de artículos decorativos.

25 Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores, y la que se reivindica en la siguiente

30

253968



N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

5 1. Método de preparación de un polímero de vinil arilo dilatatable y auto-extintor, caracterizado porque comprende la integración con partículas del polímero de vinil arilo de un hidrocarburo alifático volátil con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C , caracterizado además por la suspensión de dichas partículas en un medio acuoso en presencia de por lo menos un 2% por peso de bromo, basado en el peso de dichas partículas, la activación del bromo en dicho medio por lo menos hasta que el color del medio cambie de naranja a un amarillo pálido, y la recuperación de dicho polímero del citado medio.

10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se incorpora a las partículas polímeras juntamente con el hidrocarburo alifático un 0,5 a un 4% por peso de un compuesto de fósforo que tiene la fórmula empírica $R_1R_2R_3PO_n$, en la que R_1 es un radical hidrocarburo alifático que tiene por lo menos 4 y no más de 10 átomos de carbono, R_2 y R_3 son radicales alquilos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, fenilo, alquilo inferior fenilo, fenilo alquilo inferior o hidrógeno, y n es un entero de un valor de 3 por lo menos y no superior a 4, y porque el medio acuoso contiene suficiente bromo para facilitar la combinación química del bromo con el polímero en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 1,75% por peso, basado en el peso de las partículas polímeras.

15 20 25 3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que se añade un agente activador en una cantidad igual a por lo menos un 0,1% por peso del polímero.

30 4. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el polímero de vinil arilo es polistire-

953968



no.

5. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por la separación de las partículas polímeras del medio acuoso y por el secado de dichas partículas.

5 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado por el lavado de las partículas polímeras después de su separación del medio acuoso.

10 7. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el hidrocarburo alifático es integrado dentro de las partículas durante la fase de bromación.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el hidrocarburo alifático es integrado dentro de las partículas después de la fase de bromación.

15 9. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 70 y 100°C.

10. Método de preparación de polímeros de vinil arilo dilatables y auto-extintores, sustancialmente como se describe anteriormente con referencia a cualquiera de los Ejemplos I a XIII.

20 11. Método según la reivindicación 1 a 10, caracterizado por una espuma polimérica auto-extintora que comprende un polímero de vinil arilo que tiene integrado un hidrocarburo alifático volátil con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C y que contiene por lo menos un 2% por peso de bromo, basado en la cantidad de polímeros.

25 12. Método según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por una espuma polimérica auto-extintora que comprende un polímero de vinil arilo con el que se halla integrado un hidrocarburo volátil con punto de ebullición comprendido entre -10 y 81°C y que contiene de un 0,5 a un 1,75% por peso de bromo químicamente combina-

30

253968



5 do y de un 0,5 a un 4% por peso de un compuesto de fósforo que tiene la fórmula empírica $R_1R_2R_3PO_n$, en la que R_1 es un radical hidrocarburo alifático que tiene por lo menos 4 y no más de 10 átomos de carbono, R_2 y R_3 son radicales alquilo que tienen de 4 a 10 átomos de carbono fenilo, alquilo inferior fenilo, fenilo alquilo inferior o hidrógeno, y n es un entero que tiene un valor de 3 por lo menos y no más de 4.

13. Método según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque en la espuma el compuesto de fósforo es fosfato de 2-etil-exildifenilo.

10 14. Método según las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque en la espuma el polímero de vinil arilo es polistireno.

15 15. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita:
"METODO DE PREPARACION DE UN POLIMERO DE VINIL ARILO DILATABLE Y AUTO-EXTINTOR".

Madrid, 5 diciembre de 1959

ALFONSO UNGRIA