

P.- 20.511

Nº 51.991

U.S. Serial 861.763-Case
7155-F



263525

263525

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 23 de Diciembre de 1960, con el núm. 263.525

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ARTICULO ESPUMADO CELULAR".

Este invento se refiere a artículos celulares de resinas alquencil-aromáticas y a un procedimiento para su fabricación.

Es conocida la preparación de cuerpos celulares de resinas termoplásticas alquencil-aromáticas, resistentes a la llama, 5 ininflamables o que se apaguen por sí mismas, mediante la incorporación junto con un gel de un compuesto orgánico volátil y una resina alquencil-aromática termoplástica, inflamable,

263525



normalmente sólida, como el poliestireno, de determinados bromuros orgánicos que son compatibles con las resinas en proporciones suficientes para hacer que las resinas sean ininflamables o que se apaguen por sí mismas, sometiendo, a continuación, el gel a la extrusión en una zona de presión inferior.

En los métodos conocidos hasta ahora para la fabricación de cuerpos celulares, a partir de resinas termoplásticas alquénil-aromáticas, es costumbre ordinaria incorporar al gel una pequeña proporción de una carga finamente dividida como el silicato cálcico o la tierra de diatomeas para regular el tamaño de las celdillas del producto esponjoso y producir celdillas de tamaño menor.

Sin embargo, la incorporación de sílice o compuestos que contengan silicio en pequeñas cantidades al gel o en las superficies del cuerpo resinoso tienen ciertas desventajas. Más en particular, se ha observado que la sílice, aún cuando se halle presente en cantidades traza, tiene una acción pronunciada de aumentar la inflamabilidad de un polímero ya inflamable, por ejemplo, poliestireno. Así, la práctica ordinariamente utilizada hasta ahora de incorporar compuestos que contengan sílice, como silicato cálcico, tierra de diatomeas o aceites de silicona a los polímeros orgánicos termoplásticos inflamables, por ejemplo, las resinas alquénil-aromáticas, para ayudar a regular el tamaño de los poros de las celdillas, cuando se esponjan los polímeros produciendo artículos celulares, no solamente tiene el efecto deseado de disminuir el tamaño de las celdillas, sino que tiene, asimismo, la acción perjudicial de aumentar la inflamabilidad del producto esponjado. Estas desventajas no se encuentran en los nuevos artículos esponjosos, celulares, del presente invento.

263525



Los nuevos artículos se obtienen a partir de resinas al-
quenil-aromáticas, como el poliestireno o sus copolímeros, y
se hacen de inflamabilidad retardada o se apagan por sí mis-
mos, debido a un cierto contenido de un agente ignífugo con la
5 ventaja de que contienen, además, un compuesto de índigo, que
no solo actúa como agente formador de núcleos, sino que tiene,
también, un marcado efecto de mejorar las propiedades de retar-
dar la inflamación y apagarse por sí mismos los artículos po-
límeros, cuando se emplea en combinación con un agente ignífu-
10 go. Muy frecuentemente, es posible emplear el agente ignífugo
en una proporción que es menor de la que se necesitaría para al-
canzar el mismo efecto de ignifugación en ausencia del compues-
to de índigo. En general, se obtiene una mejora satisfactoria
en el retraso de la inflamación si el compuesto de índigo se ha
15 lla presente en una proporción que oscila de 0,001 a 3% en peso,
referido al peso del polímero. Los agentes ignífugos preferi-
dos son compuestos orgánicos que contengan bromo, que compren-
dan una serie de átomos de bromo, unidos a átomos de carbono, en
un anillo alifático o cicloalifático y que contengan, preferen-
20 temente, por lo menos 45% en peso de bromo orgánico.

Los compuestos de índigo, tal como se emplean de acuerdo
con el presente invento, no solo presentan las mejoras antes ci-
tadas de las propiedades de inflamación de los productos, sino
que, asimismo, tienden a regular el tamaño de las celdillas in-
25 dividuales, haciendo posible la producción de artículos que ten-
gan fundamentalmente celdillas individuales próximas, de paredes
delgadas, de uniformidad y tamaño excepcionalmente pequeño. Es
totalmente excepcional que los artículos esponjosos del presen-
te invento posean esta combinación de ventajas y propiedades.

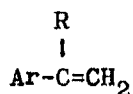
30 Los nuevos artículos esponjosos del presente invento pue-

263525



den prepararse fácilmente mediante la incorporación a una resina alquénil-aromática, como el poliestireno, o un copolímero de metacrilato de metilo y estireno, o un gel móvil o fluidificable del mismo, que comprenda el polímero orgánico que tenga disuelto en el mismo a presión un compuesto orgánico volátil, como el cloruro de metilo, pentano o eter de petróleo, un agente ignífugo y una pequeña proporción, aunque eficaz, de un compuesto orgánico de índigo finamente dividido, como la indigotina, bromoindigotina, tioindigotina y similares, incluyendo los derivados de indigotina y tioindigotina sustituidos en el núcleo por halógeno y alcoholo, y esponjado, a continuación, el polímero o el gel por los métodos conocidos, produciendo un artículo celular compuesto, en su mayor parte, de celdillas de paredes finas, individualmente próximas, y de tamaño uniforme.

Los polímeros orgánicos sintéticos que se emplean en el invento pueden ser todo homopolímero o copolímero normalmente sólido de uno o más compuestos aromáticos monovinílicos o copolímeros que contengan en forma químicamente combinada, esto es, polimerizada o copolimerizada, por lo menos un 50% en peso de, al menos, un compuesto alquénil-aromático polimerizable, que tenga la fórmula general:



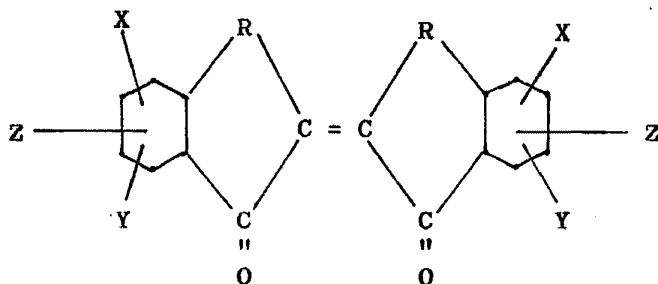
en la que Ar representa un radical hidrocarbonado aromático o un hidrocarburo halogenado aromático de la serie del benceno sustituido en el núcleo, y R es hidrógeno o el radical metilo. Los homopolímeros y copolímeros de uno o más compuestos monoalquénil-aromáticos y los copolímeros que contengan en forma químicamente combinada, por lo menos el 50% en peso, de al menos, un compuesto alquénil-aromático que tenga la fórmula ge-

263525



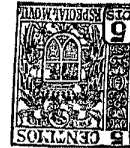
neral anterior, se conocen, ordinariamente, como "resinas alque
 nil-aromáticas". Son ejemplos de dichas resinas alquenil-aromá
 ticas los homopolímeros sólidos de estireno, viniltolueno, vinil
 xileno, Ar-etil-vinilbenceno, isopropilestireno, terc-butilesti
 5 reno, Ar-cloroestireno, Ar-dicloroestireno ó Ar-bromoestireno;
 los copolímeros sólidos de dos o más de dichos compuestos alque
 nil-aromáticos unos con otros; y los copolímeros sólidos de uno
 o más de dichos compuestos alquenil-aromáticos con pequeñas can
 tidades de otros compuestos monoclefínicos fácilmente polimeri
 10 zables, como el metacrilato de metilo o el acrilonitrilo. Tam
 bién pueden utilizarse copolímeros de metacrilato de metilo y
 uno o más compuestos alquenil-aromáticos, como el estireno, vi
 niltolueno ó Ar-dicloroestireno, etc., en todas proporciones,
 por ejemplo, de 1 a 99% en peso de metacrilato de metilo y, res
 15 pectivamente, de 99 a 1% de compuesto(s) alquenil-aromático(s),
 en especial, copolímeros de un 60 a 65% de metacrilato de meti
 lo y de 40 a 35% de estireno.

Los compuestos de índigo que pueden emplearse en el inven
 to pueden ser la indigotina, sus derivados, como la bromoindigo
 20 tina, dibromoindigotina, tetrabromoindigotina, indigotina blan
 ca, ácido indigotin-disulfónico, sales de metal alcalino o aná
 logos azufrados del grupo indigotina, en los que los grupos NH
 de la indigotina hayan sido sustituidos por S y derivados de los
 mismos, por ejemplo, la tio-indigotina, ó 6,6'-dicloro-4,4'-dime
 25 til-tioindigotina. Dichos materiales se representan por la fór
 mula general:



30

283525



en la que R representa un radical del grupo que consta de los radicales -NH- y -S-, X e Y representan un término del grupo que consta de hidrógeno, halógeno, y radicales alcohilo inferior que contengan de 1 a 4 átomos de carbono y Z es un término del grupo que consta de hidrógeno, halógeno y el radical sulfonato, de fórmula $-SO_3M$, en la que M es un metal alcalino. La indigotina, tioindigotina o derivados de la misma, empleados como agentes formadores de núcleos, pueden utilizarse en proporciones de 0,001 a 3, de preferencia, de 0,02 a 0,5% en peso del polímero orgánico termoplástico.

Son ejemplos adecuados de indigotina (índigo), sus derivados o análogos, como la tioindigotina o derivados de la misma, que pueden utilizarse en el invento la indigotina blanca, indigotina, 5-bromo-indigotina, 5,5'-dibromo-indigotina, 5,5',7,7'-tetrabromoindigotina, la sal disódica del ácido 5,5'-indigotindisulfónico, 5,5'-dibromo-7,7'-diethyl-indigotina, 7,7'-dibromo-5,5'-diisopropil-indigotina, 5,5'-diethyl-indigotina, 7,7'-diethyl-indigotina, 5,5'-diisopropil-indigotina, 7,7'-dibromo-5,5'-diisopropil-indigotina, 6,6'-dimetil-indigotina, 7,7'-dimetil-indigotina, X,5,5',7,7'-pentabromo-indigotina, ácido 3,3'-disulfónico, sal disódica de la 5,5',7,7'-tetrabromo-indigotina y 6,6'-dicloro-4,4'-dimetiltioindigotina, o mezclas de dos cualesquiera o más de dichos compuestos.

Entre los compuestos orgánicos volátiles que se emplean como agentes espumantes para dilatar el polímero orgánico sintético reblandecido por el calor o un gel móvil del mismo, pueden hallarse el eter de petróleo, pentano, hexano, heptano, cloruro de metilo, eter dimetílico, eter metiletílico, monoclorodifluorometano, butileno, isobutileno, butano, isobutano, o eter de petróleo o determinados perclorofluorohidrocarburos de cuyo conoci

263525



dos. Pueden utilizarse asimismo mezclas de dos o más de dichos compuestos orgánicos volátiles. Los compuestos orgánicos volátiles se emplean, normalmente, en cantidades de 0,05 a 0,4 proporciones gramo moléculares de compuesto(s) orgánico(s) volátil(es) por 100 g del polímero orgánico utilizado inicialmente. En la forma más conveniente, los artículos esponjados perfeccionados del invento pueden producirse mediante un proceso que comprende la introducción de un polímero orgánico sólido granular, por ejemplo, poliestireno granular, a la primera sección de un aparato de extrusión de plásticos, en el que se comprime por medio de un tornillo que avanza y se calienta hasta su temperatura de fusión en las proximidades de ella. El polímero fundido se hace avanzar al rededor o a través de una placa o disco de cierre en una sección media del tornillo, formando, así, un cierre plástico frente al paso del gas en contracorriente a través del tambor del aparato de extrusión, y a una segunda sección de mezclado del aparato en la que la mezcla con un compuesto orgánico volátil, por ejemplo, cloruro de metilo, eter dimetílico, pentano, diclorodifluorometano y similares, que se introduce a presión a la sección de mezclado del aparato de extrusión. La mezcla resultante se agita, se enfría y se hace avanzar a un mezclador refrigerante en el que los ingredientes se mezclan completamente y se llevan a una temperatura uniforme entre 60° y 130°C, de preferencia, de 90° a 120°C bajo presión, a continuación, se somete a la extrusión a través de un orificio en una zona de presión suficientemente baja, por ejemplo, la atmósfera para provocar la expansión del material sometido a la extrusión con la formación resultante de un artículo celular.

Los compuestos de índigo del invento pueden incorporarse al polímero orgánico introduciendo dichos agentes junto con el

263525



polímero granular por la tolva de alimentación del aparato de extrusión de plásticos o introduciendo los agentes formadores de núcleos en la corriente de material polímero reblandecido por el calor, siendo conveniente inmediatamente antes o después de su entrada en el refrigerante mezclador o al mismo tiempo que la alimentación del agente espumante orgánico volátil se mezcla con el polímero fundido. El mezclado posterior de la mezcla de materiales unos con otros sirve para distribuir uniformemente los agentes formadores de núcleos por toda la masa del gel fluido bajo presión antes de su extrusión en una zona de presión inferior. Los agentes formadores de núcleos pueden constituir cantidades traza, por ejemplo, 0,5% en peso o menos de un agente tensoactivo como, por ejemplo, alquilsulfonato sódico, alquilfenil-polietilenglicol eter, lauril-sulfato sódico y similares, pero dichos aditivos no se precisan en el invento.

Entre los agentes ignífugos pueden mencionarse como más apropiados los bromuros orgánicos que se derivan de un hidrocarburo alifático o cicloalifático y que contienen una serie de átomos de bromo, constituyendo, de preferencia, por lo menos el 45% en peso de la molécula. Entre otros se encuentran determinados hidrocarburos aromáticos haloalcohólicos y esterés o éteres polibromoalcohólicos, de suyo conocidos, para mejorar el polímero.

Son ejemplos de bromuros orgánicos apropiados el alfa,beta-dibromoetilbenceno, 1,2-di(dibromometil)benceno, eter di(2,3-dibromopropílico), propionato de 2,3-dibromopropilo, fosfato de tris-2(2,3-dibromopropilo), tetrabromuro de carbono, tetrabromoetileno, 1,2-dibromo-1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetrabromoetano, dibromodichlorometano, 1,2-dibromo-1,1-dicloroetano, 1,2-dibromo-1,2,2-tricloroetano, 1,2,3,4-tetrabromobutano, 1,2,3-tribromopropano, 1,2,4-tribromobutano, tetrabromopentano, pentabromoetano, hexabromoetano, hexabromociclohexano, pentabromomonoclo

283525



rociclohexano, tetrabromodichlorociclohexano y tribromotricloroci
clohexano.

Los agentes ignífugos y, en particular, los bromuros orgá
nicos se emplean convenientemente en cantidades de 0,5 a 10% en
5 peso aproximadamente de la resina alquenilaromática utilizada.
El bromuro orgánico puede incorporarse a la resina de una manera
análoga a la descrita con respecto al mezclado de la indigotina
o derivado de indigotina empleado como agente formador de nú-
cleos, es decir, el bromuro orgánico puede introducirse en el apa
10 rato de extrusión de plásticos junto con el polímero granular o
puede mezclarse con la corriente de los materiales plastificados
por el calor en cualquier momento en el proceso antes de su ex-
trusión en una zona de presión inferior. Los mejores resultados
se obtienen, ordinariamente, mezclando el bromuro orgánico con
15 la corriente de los materiales en el mezclador refrigerante, es
to es, después de que el polímero fundido y el compuesto orgáni-
co volátil se han mezclado a presión y se han enfriado a una tem-
peratura de unos 150°C o inferior. Después de mezclar todos los
ingredientes unos con otros a presión en el proceso, los ingre-
20 dientes se mezclan, a continuación, dando un gel fluido homogé-
neo que, mientras se encuentra bajo presión, se lleva a una tem-
peratura adecuada en toda su masa inmediatamente antes de su sa-
lida del mezclador refrigerante y, a continuación, se somete a
la extrusión en la atmósfera produciendo un artículo celular que
25 contiene el agente formador de núcleos y el bromuro orgánico
que se apaga por sí mismo distribuidos uniformemente. Cuando
se fabrican productos esponjosos que se apagan por sí mismos en
los que se incorpora al polímero orgánico o a un gel fluido del
mismo un bromuro orgánico, es conveniente incorporar, asimismo,
30 una pequeña cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 0,5% en peso, refe-

263525



rido al peso del polímero, de un aceptor de ácido, como el acetato sódico, óxido magnésico, hidróxido magnésico, óxido de cinc, óxido cálcico, carbonato cálcico, bicarbonato sódico y análogos para neutralizar las cantidades traza de ácido bromhídrico que puedan formarse en el proceso.

En otro procedimiento posible, el gel móvil o fluido que comprende el polímero orgánico reblandecido por el calor, la indigotina o derivado de indigotina que actúa como agente formador de núcleos, el agente espumante orgánico volátil, por ejemplo, pentano, y el bromuro orgánico, como agente que se apaga por sí mismo, en las proporciones deseadas, puede someterse a la extrusión en una zona de presión inferior como, por ejemplo, en la atmósfera y, a continuación, enfriarse rápidamente, antes de que tenga lugar una expansión apreciable del material sometido a la extrusión, hasta una temperatura de unos 40°C, o inferior, para endurecer o solidificar el material polímero sometido a la extrusión que contiene el agente espumante orgánico volátil, el agente formador de núcleos y el bromuro orgánico como agente ignífugo uniformemente dispersos, y, a continuación, moliendo o triturando el producto enfriado para producir gránulos espumantes en forma latente de la resina polímera. El gel móvil puede someterse a la extrusión en una serie de formas, por ejemplo, en forma de lámina, cinta o barra, o puede cortarse dando glóbulos a medida que se somete a la extrusión, y enfriarse rápidamente produciendo el producto granular espumante en forma latente que contiene los ingredientes uniformemente dispersos en el mismo. Dichos gránulos espumantes en forma latente son capaces de esponjarse, por ejemplo, calentándolos en un molde poroso, formando cuerpos o artículos celulares que se apagan por sí mismos que poseen celdillas finas uniformes de una

263525



forma que se adapta a la del molde. En todos estos métodos pa
ra la fabricación de un material granular espumante en forma la
tente que se apague o no por sí mismo, es conveniente emplear co
mo agente espumante los compuestos orgánicos volátiles que sean
5 normalmente líquidos a temperatura ambiente o próxima a ella y
la presión atmosférica.

Ejemplo 1

(A) Se introdujo poliestireno, que tenía una viscosidad de
22 centipoises (determinada para una solución al 10% en peso del
10 poliestireno en tolueno a 25°C), en un aparato de extrusión de
plásticos, de tipo tornillo, de 6,4 cm de diámetro, a razón de
13,5 kg por hora. El poliestireno se comprimió y se calentó a
temperaturas entre 160° y 180°C en la primera sección del tambor
del aparato de extrusión, a continuación, se mezcló con cloruro
15 de metilo introducido a presión en una segunda sección del tam
bor del aparato de extrusión a razón de 1,35 kg por hora. Se
mezclaron los materiales, se enfriaron y se hicieron avanzar a
presión hasta la segunda sección del aparato de extrusión y se
introdujeron a una temperatura de unos 160°C en un mezclador-re
20 frigerante. Inmediatamente antes de entrar en el mezclador-re
frigerante, la corriente de poliestireno y cloruro de metilo se
mezcló con 3% en peso de 1,1,2,2,-tetrabromoetano, referido al
peso de poliestireno, cuyo material se introdujo mezclado con
la corriente de poliestireno y cloruro de metilo a una veloci
25 dad de 0,4 kg por hora. La mezcla resultante se mezcló dando
una composición uniforme en el mezclador-refrigerante a una pre
sión de unos 42,2 kg/cm² y se sometió a la extrusión a través
de una matriz en la atmósfera, en la que el material se espon
jó formando un cuerpo celular. Del producto esponjado se cor
30 taron piezas de ensayo que tenían de dimensiones 0,6 x 2,5 cm

26352



de sección transversal por 15,2 cm de largo. En el material esponjoso se observó su tamaño celular y se tomó nota de este valor. Las piezas de ensayo se utilizaron para determinar una característica de inflamabilidad o incombustibilidad del producto esponjado. El procedimiento para determinar la propiedad de apagarse por sí mismo del producto esponjoso fué mantener una pieza de ensayo por uno de sus extremos en una posición horizontal estando vertical el lado de 2,5 cm y, a continuación, moviendo un micromechero con una longitud de llama de 2,5 cm bajo el extremo libre de la pieza de ensayo del material esponjoso e inflamarlo, después de lo cual, se aparta la llama y se anota el tiempo necesario en segundos para que el material esponjoso inflamado se apague por sí mismo. El producto, preparado sin el compuesto de índigo, era un material esponjoso que tenía celdillas de 5 mm de diámetro. El material esponjoso inflamado en el ensayo se apagó por sí mismo en un período de 5,3 segundos.

(B) Esta parte del ejemplo ilustra el empleo de los compuestos de índigo de acuerdo con el invento. Mientras continuaba la introducción de poliestireno y la extrusión del gel que contenía 1,1,2,2-tetrabromoetano, produciendo un material esponjoso, como se describió en la parte (A) anterior, se introdujo en el aparato de extrusión 0,25% en peso de indigotina en polvo junto con el poliestireno granular. En el producto se determinó el tamaño celular y se ensayaron las características de apagarse por sí mismo, según se describió anteriormente. El producto estaba compuesto de celdillas finas uniformes de 0,5 mm de diámetro, y cuando se inflamó, se apagó por sí mismo en un segundo.

(C) Esta parte del ejemplo ilustra, con objeto de comparar, el empleo de un agente formador de núcleos que contenga si

263525



licio. Mientras se continuaba la introducción de poliestireno
 y la extrusión del gel que contenía 1,1,2,2-tetracloroetano, pro-
 duciendo el material esponjoso descrito en la parte (A) anterior,
 se introdujo en el aparato de extrusión 0,5% en peso de silica-
 5 to cálcico hidratado finamente dividido como agente formador de
 núcleos para disminuir el tamaño de las celdillas en el producto
 esponjado. En el producto se determinó el tamaño celular y se de-
 terminaron las propiedades de apagado por sí mismo. El producto
 estaba compuesto de celdillas finas uniformes, de 1,3 mm de diá-
 10 metro, y cuando se inflamó, se apagó por sí mismo al cabo de 18
 segundos. Los resultados de los experimentos se resumen en la ta-
 bla I.

TABLA I

Ensa- yo No.	Aditivo		Producto esponjado	
			Tamaño celular mm	Tiempo de apaga- do por sí mismo segund.
	Tipo	%		
A	ninguno	-	5	5,3
B	indigotina	0,25	0,5	1,0
20 C	Silene EF	0,5	1,3	18,0

Ejemplo 2

Se repitió la parte (B) del ejemplo 1 variando la cantidad
 de compuesto de índigo entre 0,07 a 0,3% en peso. La tabla II in-
 25 dica el tamaño celular y las características de apagado por sí
 mismo del producto esponjado.

263525



TABLA II

Ensayo No.	Producto esponjado		
	Indigotina %	Tamaño celular mm	Tiempo de apagado por sí mismo, segundos
1	0,07	1,7	1,4
2	0,15	1,0	--
3	0,3	0,5	1,0

De un modo análogo al descrito en la parte (B) del ejemplo 1, se obtuvieron productos esponjados, variando, sin embargo, la cantidad del agente ignífugo. La tabla III indica el tamaño celular del producto esponjado, así obtenido, y su tiempo de apagado por sí mismo en segundos.

TABLA III

Ensayo No.	Agente autoextintor		Producto esponjado	
	Indigotina	1,1,2,2-tetrabrom-etano	Tamaño celular mm	Tiempo de apagado por sí mismo, seg.
1	0,15	1,0	0,83	5,5
2	0,15	1,5	0,93	3,1
3	0,15	2,0	0,97	2,1
4	0,15	2,5	0,97	1,5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los E.U. A., el 24 de Diciembre de 1959, bajo el núm. 861.763, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

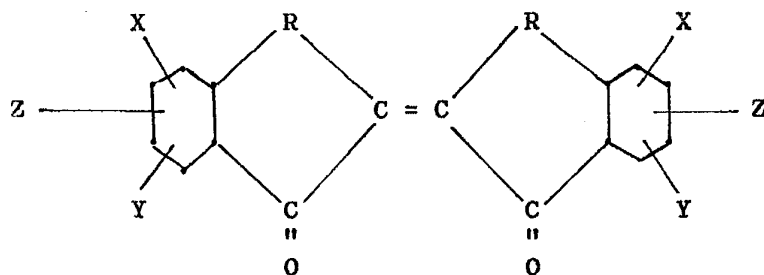


Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

19.- Un procedimiento para preparar un artículo espumado celular, de un polímero alquénil-aromático termoplástico que es retardador de la llama o autoextintor, incorporando un agente a prueba de llama al polímero antes de la espumación, caracterizado porque se incorpora también al polímero antes de la espumación una composición sinérgica que comprende un compuesto de índigo.

20.- Un procedimiento según el punto 19, caracterizado porque el agente protector contra la llama se incorpora en una proporción menor de la que se necesitaría para conseguir el mismo efecto de protección contra la llama en ausencia del compuesto de índigo.

30.- Un procedimiento según los puntos 19 ó 20, caracterizado porque el compuesto de índigo empleado es blanco de indigotina, un derivado del mismo o un compuesto de tioindigotina de la fórmula general



donde R representa un radical del grupo consistente en los radicales -NH- y -S-, X e Y representan cada una un miembro del grupo consistente en hidrógeno, halógeno y radicales alcohilo inferiores, que contienen desde 1 a 4 átomos de carbono y Z es

263525



un miembro del grupo consistente en hidrógeno, halógeno y el radical sulfonato de la fórmula $-SO_3M$, donde M es un metal alcalino.

5. 4º.- Un procedimiento según los puntos 1º, 2º ó 3º, caracterizado porque el producto sinérgico empleado es indigotina, 5,5',7,7'-tetrabromo indigotina y/o 6,6' dicloro-4,4'-dimetil tioindigotina.

10 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque el compuesto de indigo se emplea en una proporción que oscila desde 0,001 a 3% en peso referido al peso del polímero.

15 6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el agente a prueba de llama empleado es un compuesto orgánico que contiene bromo y que contiene un número de átomos de bromo unidos a átomos de carbono en un anillo alifático o cicloalifático y que contiene de preferencia por lo menos 45% en peso de bromo.

20 7º.- Un procedimiento para preparar un artículo espumado celular.

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

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

Madrid,

P.A.

25