

317359

PATENTE DE INTRODUCCION

=====

O.Z.20.298.

317359

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de materiales plásticos de difícil inflamabilidad".



Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

Ya se sabe que a los materiales plásticos fácilmente inflamables se les puede conferir la propiedad de difícil inflamabilidad, mediante la adición de compuestos halogenados. Las mezclas de materias plásticas difícilmente inflamables tienen especial im-

5.

317359



-2-

portancia para la fabricación de termoplásticos porosos, por ejemplo materiales expandidos a base de polímeros de estireno.

- Entre los compuestos halogenados conocidos indicados para conferir a los plásticos la propiedad de difícil inflamabilidad figuran por ejemplo los compuestos de hidrocarburos no volátiles altamente clorados. Se emplean preferentemente junto con trióxido de antimonio. En este caso, el inconveniente reside en el hecho de que es preciso emplear cantidades relativamente importantes de hidrocarburos clorados, por regla general del orden de 15 a 20 por 100, respecto a la cantidad de material plástico, para lograr un efecto ignífugo suficiente. Esta desventaja se pone especialmente de manifiesto en el sector importante de la fabricación de cuerpos expandidos a partir de masas granuladas de termoplásticos susceptibles de expansión. El elevado contenido en compuestos halogenados dificulta la conglomeración de las masas granuladas, obteniéndose a menudo cuerpos expandidos de reducida resistencia mecánica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los compuestos orgánicos bromados son, como es sabido, mucho más eficaces que los correspondientes compuestos clorados. Sin embargo, no todos los compuestos de bromo pueden emplearse como agente ignífugo. Entre los compuestos de bromo conocidos como agentes ignífugos eficaces para materiales plásticos figuran por ejemplo el tetrabromobutano, el dibromoetilbenzol y el dibromopropanol. Por regla general, estos compuestos se emplean en cantidades del 5 al 10 por 100, res-
- 25.
- 30.



pecto a la cantidad de material plástico.

Es preciso que un compuesto adecuado como agente ignífugo para materias plásticas posea, en primer lugar, las siguientes características:

5. Ha de ser de difícil volatilidad e inodoro y no debe influir de manera desfavorable en las propiedades mecánicas de los materiales plásticos. Su acción debe ser satisfactoria incluso en el caso de emplear cantidades mínimas. No debe favorecer la corrosión y debe ofrecer la posibilidad de añadirlo a los compuestos monómeros antes de la polimerización, sin que por ello se perturbe el proceso de polimerización.
10. Los compuestos orgánicos bromados, cuya acción ignífuga es conocida, no poseen casi nunca todas las propiedades citadas, en medida suficiente. En parte son volátiles, de manera que los materiales plásticos tratados pierden su propiedad de difícil inflamabilidad después de cierto tiempo; en parte tienen un olor desagradable. Muchos de los compuestos de bromo conocidos ejercen un efecto plastificante. Para la fabricación de materiales expandidos a base de masas granuladas expansibles de termoplásticos, los agentes ignífugos con propiedades plastificantes son inadecuados, ya que dan cuerpos de estructura celular con insuficiente resistencia a la compresión y estabilidad de volumen.
15. Finalmente, la mayoría de los compuestos orgánicos bromados perturban la polimerización de compuestos monómeros polimerizables, por lo cual no pueden ser mezclados con los monómeros, sino solamente con los materiales plásticos terminados.
- 20.
- 25.
- 30.

317359



-4-

Encontróse, empero, que los polímeros de butadieno o isopreno bromados del grado de polimerización entre 2 y 2000 son excelentes agentes ignífugos para materias plásticas. Conviene añadir estos compuestos de bromo a los materiales plásticos en cantidades tales que el contenido de bromo de la mezcla, respecto al material plástico, ascienda por lo menos al 0,5 por 100 en peso.

Los polímeros de butadieno o isopreno del grado de polimerización entre 2 y 2000 se obtienen a partir de los monómeros, por ejemplo con ayuda de metales alcalinos, compuestos de peróxidos o trialkilos de aluminio, en forma de líquidos muy fluidos hasta viscosos. Se trata de compuestos de cadena lineal, por ejemplo hexadecantetraeno (butadieno tetramero) y polímeros de metales alcalinos viscosos del butadieno, o de compuestos cíclicos tales como ciclododecatrieno (butadieno trimero) y ciclohexeno vinílico (butadieno dímero). Estos compuestos contienen, por molécula de monómero, un doble-enlace, y por esta razón son fáciles de transformar en productos de adición bromados. La bromación se puede efectuar según métodos conocidos. El contenido en bromo de los productos obtenidos puede ascender a aproximadamente el 75 por 100 en peso. Los compuestos de bromo son, según el grado de polimerización de los materiales de partida y el grado de bromación, viscosos hasta sólidos.

Son especialmente indicados para la fabricación de plásticos de difícil inflamabilidad los polibutadienos lineales bromados del grado de polimeri-



zación entre 3 y 10 y los polibutadienos cíclicos, como por ejemplo el hexabromociclododecano.

- Las buenas propiedades ignífugas de los compuestos de bromo de la presente invención se ponen de manifiesto al comparar las cantidades de diferentes compuestos de bromo necesarias en cada caso para conferir por ejemplo al poliestireno un grado de ininflamabilidad determinado. 100 partes en peso de una mezcla de material plástico deben contener 10 partes de pentabromotolueno, de 8 a 9 partes de tri-(dibromopropil)-fosfato, de 5 a 6 partes de dibromoetilbenceno o de 1 a 2 partes de hexabromociclododecano para que tengan un grado de ininflamabilidad determinado comparable. Especialmente en la fabricación de poliestireno de estructura celular obtenido a partir de poliestireno de partículas finas expansibles resulta ventajoso el hecho de que no se requieren sino pequeñas cantidades del agente ignífugo, gracias a lo cual los materiales expandidos no pierden su ligereza y presentan prácticamente los mismos pesos específicos que los materiales expandidos exentos del aditivo anti-inflamable. Además, estas pequeñas cantidades no pueden ejercer un efecto plastificante digno de mención. El poliestireno expandido de difícil inflamabilidad, gracias a la presencia de los compuestos de bromo de la presente invención, se distingue por lo tanto por su buena resistencia a la compresión y su estabilidad de volumen.

- Los agentes ignífugos de la presente invención son prácticamente inodoros. Su presión de va-

317359



-6-

- por es muy reducida, lo cual explica el hecho de que no se volatilizan. Las mezclas que contienen estos compuestos de bromo no pierden su propiedad de difícil inflamabilidad ni después de un largo período de almacenamiento.
- 5.
- Se supone que los compuestos orgánicos de bromo deban su acción ignífuga a su tendencia a la disociación de hidruros de bromo. Por esta razón, la zona de temperatura en la cual se efectúa la disociación del hidruro brómico es de gran importancia para la determinación de la aptitud de compuestos de bromo como agentes ignífugos. Los polímeros de butadieno o isopreno bromados no desprenden hidruro de bromo a temperaturas inferiores a 170°C, lo cual explica el hecho de que no ejercen acción corrosiva, propiedad que tienen por ejemplo el tetrabromobutano o el tribromopropano, los cuales ya a temperaturas bajas muestran tendencias a desprender hidruro de bromo. En el caso de los polímeros de butadieno o isopreno, la disociación de hidruro brómico empieza por encima de los 170°C y se muestra muy viva a los 190°C. Esta característica los hace muy adecuados a estos productos como agentes ignífugos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Con ayuda de los compuestos de bromo de la presente invención, se les puede conferir la propiedad de difícil inflamabilidad a todos los materiales plásticos fácilmente inflamables, por ejemplo polímeros y copolímeros de etileno, propileno, nitrilo acrílico, éster acrílico, éster metacrílico y acetato vinílico, además resinas endurecibles, por ejemplo re-



5. sinas de poliésteres no saturadas. Los compuestos de bromo son especialmente apropiados para hacer ininflamables los polímeros estirénicos, tales como poliestireno y copolímeros de estireno y nitrilo acrílico.

10. Existen varios métodos para obtener las mezclas de difícil inflamabilidad. Uno de ellos consiste por ejemplo en preparar mezclas íntimas de los plásticos y los agentes ignífugos de la presente invención, mezclando los plásticos y los compuestos de bromo a temperaturas elevadas pero inferiores a los 170°C en máquinas de extrusión o amasadoras. No hay tam-
poco inconveniente en disolver los dos componentes en un disolvente común y eliminar este disolvente posteriormente. Entre los métodos ventajosos figura además
15. la polimerización de los compuestos monómeros en presencia de los agentes ignífugos. Este método es de especial interés para la obtención de polímeros estirénicos expansibles difícilmente inflamables de partículas finas mediante polimerización del estireno junto con hidrocarburos alifáticos muy volátiles y se lleva a cabo, convenientemente, en suspensión acuosa.

20. En otros métodos se prescinde de la preparación, desde un principio, de mezclas íntimas. En
25. el caso de masas granuladas o perladas de material plástico se recubre las superficies del granulado, modo de operar que tiene gran importancia para masas granuladas expansibles, especialmente polímeros estirénicos expansibles de partículas finas que
30. tienen hidrocarburos alifáticos muy volátiles como

317359



-8-

agente de expansión.

Los diversos métodos para la obtención de mezclas de difícil inflamabilidad se explican más detalladamente en los siguientes ejemplos. Las partes indicadas en los ejemplos son ponderales.

5.

EJEMPLO 1 -

En 1000 partes de estireno se disuelven 30 partes de hexabromo-ciclododecano y 3 partes de peróxido benzoílico. Esta solución se suspende en 2000 partes de agua que contiene 7 partes de sulfato de bario en forma de partículas finas y se mantiene, agitando constantemente, durante 20 horas a 70°C y durante 10 horas a 80°C. Se forman perlas del diámetro de 0,2 hasta 1,0 mm que se separan del líquido y se secan. Mediante moldeo por inyección a 150°C se obtienen cuerpos moldeados, los cuales no arden sino en presencia de una llama ajena y que se apagan inmediatamente después de apartar esta llama.

10.

15.

EJEMPLO 2 -

En una mezcla de 800 partes de estireno y 200 partes de nitrilo acrílico se disuelven 25 partes de octabromohexadecano y 3 partes de peróxido benzoílico. La solución se suspende en 2000 partes de agua, que contiene 7 partes de sulfato de bario como estabilizador de suspensión y se polimeriza durante 20 horas a 70°C y durante 10 horas a 80°C. Las partículas del polímero formadas se separan, se lavan y se secan.

25.

30.

Mediante moldeo por inyección se obtienen cuerpos inyectados transparentes difícilmente infla-

317359



-9-

nables y resistentes a disolventes. Arden sólo en una llama ajena y se apagan inmediatamente después de retirar esta llama.

EJEMPLO 3 -

5. 20 000 partes de agua, 60 partes de un copolímero de 95% de N-vinilpirrolidona y 5 % de acrilato metílico, 2 partes de pirofosfato sódico, 19400 partes de estireno, 1500 partes de pentano, 62 partes de peróxido benzóico, 600 partes de octabromohexadecano
10. se introducen en un autoclave con mecanismo agitador y después de aplicar una presión de nitrógeno de 2 atms. se polimeriza el conjunto, agitando constantemente, durante 20 horas a 70°C y 10 horas a 80°C. El polímero se obtiene en forma de esferas con diámetros comprendidos
15. entre 0,5 y 3,0 mm. Se separa, se lava y se seca en una corriente de aire, a 50°C. Al calentar en vapor o agua en ebullición, las partículas del polímero se expanden a 40 veces su volumen inicial. Mediante calentamiento
20. ulterior en moldes perforados, se pueden transformar en bloques, placas o cuerpos moldeados de cualquier dimensión. La densidad de estos cuerpos expandidos es de 15 a 20 kg/m³. Después de evaporar el agente de expansión, los cuerpos expandidos son difíciles de inflamar y se apagan automáticamente al retirar la llama
25. ajena.

EJEMPLO 4 -

30. En un autoclave de agitación se polimerizan, agitando, 400 partes de vinilcarbazol, 350 partes de estireno y 250 partes de nitrilo acrílico, después de agregar 30 partes de hexabromociclododecano, 4 par-

317359



-10-

- tes de peróxido benzóico, 80 partes de pentano, 2000 partes de agua, 3 partes de un copolímero del 95% de vinilpirrolidona y el 5% de acrilato metílico, y 1 parte de pirofosfato sódico, después de inyectar
5. 2 atms. de nitrógeno. El polímero se somete a los tratamientos ulteriores descritos en el ejemplo 3. Al calentar con vapor, las partículas se expanden a 30 hasta 40 veces su volumen inicial. Los cuerpos de estructura celular a base de este material tienen un punto
10. de reblandecimiento en unos 45°C por encima del de los homopolímeros de estireno. Son resistentes a disolventes y difícilmente inflamables.

EJEMPLO 5 -

- Una mezcla de 20 partes de poliestireno,
15. 80 partes de estireno, 6 partes de pentano, 3 partes de polímero de butadieno bromado (obtenido a partir de butadieno por polimerización de metal alcalino hasta el grado de polimerización de 250 a 300 y bromación; contenido en bromo: 67%), y 3 partes de peróxido benzóico
20. se introduce en un recipiente de chapa. Este se cierra y se mantiene durante 8 semanas a una temperatura de entre 24 y 35°C. De esta manera el contenido polimeriza a un bloque sólido. El polímero se muele y puede transformarse, según lo descrito en
25. el ejemplo 3, en cuerpos expandidos difícilmente inflamables, con densidades de 0,015 a 0,02.

EJEMPLO 6 -

- 680 partes de estireno, 0,7 partes de divinilbenzol (al 60 %), 21 partes de polímero de
30. butadieno bromado (obtenido por polimerización térmica



- de butadieno; grado de polimerización: 50 hasta 100; contenido en bromo: 70%), 90 partes de diclorodifluorometano y 3,8 partes de azodiisobutironitrilo se calientan en un autoclave durante 250 horas a 50°C. Se
5. obtiene un polímero duro, incoloro y ligeramente reticulado que se puede expandir a densidades de hasta 0,02. Los cuerpos expandidos muestran, en comparación con polímeros sin reticular, una estabilidad térmica considerablemente mejor. Arden sólo bajo llama ajena.
10. EJEMPLO 7 -
- 2000 partes de agua, 6 partes de un copolímero del 95% de vinilpirrolidona y el 5% de acrilato metílico, 1 parte de pirofosfato sódico, 1940 partes de metacrilato metílico, 150 partes de pentano,
15. 5 partes de peróxido benzoílico y 60 partes de ciclo-dodecatrieno bromado se tratan según lo descrito en el ejemplo 2. Las partículas expansibles obtenidas a base de polimetacrilato metílico dan cuerpos expandidos con una densidad de aproximadamente 0,02. Estos arden, después de evaporar el agente de expansión, sólo en llama ajena. Después de retirarla, se apagan inmediatamente.
25. El mismo preparado, pero exento de pentano, conduce a un producto granulado susceptible de transformarse en la máquina de moldeo por inyección en cuerpos moldeados de difícil inflamabilidad y adecuados como elementos de construcción aislantes para la electrotecnia.
30. EJEMPLO 8 -
- 1000 partes de poliestireno se mezclan, en una amasadora de rodillos, a 140°C, con 30 par-

317359



-12-

- tes de caucho natural bromado que, por masticación y tratamiento térmico, se ha reducido a un grado de polimerización de 250 (contenido en bromo: 68%). La mezcla se desmenuza de manera que se formen partículas
5. de 1 hasta 3 mm de diámetro. Estas se tratan durante 96 horas en una caldera de presión con una mezcla de 5000 partes de agua y 80 partes de éter de petróleo del intervalo de ebullición de 45 a 50°C, removiéndose el conjunto a una temperatura de entre 30 y 40°C.
10. Después de secar brevemente al aire se puede proceder a la expansión y aglomeración en moldes perforados, mediante calentamiento con vapor. Se obtienen así cuerpos moldeados celulares de difícil inflamabilidad.

EJEMPLO 9 -

15. 95 partes de poliestireno perlado expansible con aprox. un 6 % de pentano como agente de expansión se proveen de un revestimiento homogéneo glutinoso, mezclándolas mecánicamente con 4 partes de una solución de 3 partes de ciclododecatrieno bromado en
20. una parte de una parafina clorada viscosa (viscosidad de la solución a 25°C: aproximadamente de 8000 cP). A continuación se aplican, mediante mezclado ulterior, 1,5 partes de ácido silícico del tamaño de partículas de 0,1 a 1 μ uniformemente sobre la masa granulada glutinosa. Se obtienen granulados movibles provistos de un revestimiento ignífugo, susceptibles de expandirse a cuerpos celulares de difícil inflamabilidad. Los cuerpos celulares arden sólo en llama ajena y se apagan en seguida, después de apartar la llama.
- 25.
30. En lugar de la mezcla muy viscosa de ciclo-



dodecatrieno bromado y cloroparafina, se puede emplear igualmente una solución viscosa del compuesto de bromo en otros disolventes, tales como acetona, dimetilformamida o clorobenzol.

5. EJEMPLO 10 -

- En un mezclador se mezclan íntimamente 92 partes de poliestireno perlado expansible con un 5% de pentano y un 3% de ciclohexano como agentes de expansión, con 3,5 partes de una solución de 3 partes de ciclododecatrieno bromado y 0,5 partes de acetona. A continuación se agregan 5 partes de poliestireno muy finamente pulverizado del valor K 20 y se continúa mezclando hasta que se formen granos movibles. 1000 partes de este granulado revestido se introducen, junto con 1000 partes de agua y 10 partes de polivinilpirrolidona, en una caldera de presión y, agitando a una presión de nitrógeno de 3 atm. rel., se calientan durante 3 horas a 80°C. Después de enfriar se separan y se secan los granos de superficie dura y lisa. Se pueden transformar en cuerpos expandidos de difícil inflamabilidad.

20. EJEMPLO 11 -

- En un autoclave de 50 l, 7750 partes de estireno en 24000 partes de agua, que contiene 120 partes de polivinilpirrolidona como coloide protector y 5 partes de pirofosfato sódico como tampón, junto con 567 partes de pentano y 30 partes de azodiisobutironitrilo, se polimerizan agitando durante 40 horas a 60 hasta 90°C y 3 atm. de presión de nitrógeno hasta obtenerse una masa perlada expansible.

317359



1908

-14-

- La mezcla de reacción se enfría y después de agregar 25 partes de n-butanol se sigue agitando durante otros 15 minutos. A continuación, se le añade a la mezcla de reacción una mezcla de 1550 partes de estireno con
- 5, 800 partes de ciclododecatrieno bromado, 6 partes de azodiisobutironitrilo y 131 partes de pentano, suspendida en 2400 partes de agua con 36 partes de polivinilpirrolidona, y después de aplicar una presión de nitrógeno de 3 atms., se calienta, agitando, a una temperatura de entre 80 y 90°C. Se obtiene un polímero de
10. estireno perlado expansible. El compuesto bromado se aplica, en la segunda etapa, uniformemente sobre la superficie de las perlas obtenidas y se fija en forma de una revestimiento duro. El polímero expansible puede
15. transformarse en cuerpos celulares ininflamables.

EJEMPLO 12 -

- Mediante fusión y mezclado de 2 partes de parafina (punto de fusión: 70°C), 2 partes de colofonia y 3 partes de ciclododecatrieno bromado (74% de bromo), solidificación de la masa fundida y pulverización se prepara una mezcla homogénea en forma de
20. polvo. El polvo se introduce, junto con 93 partes de un poliestireno perlado que contiene aprox. un 7 % de pentano como agente de expansión, en un tambor mezclador, en el cual, mediante el mezclado, las perlas reciben un revestimiento pulverulento homogéneo. Durante
25. 3 a 5 minutos se inyecta en el mezclador en marcha aire caliente de 80°C, para enfriar a continuación, inyectando aire frío. Se obtienen perlas movibles provistas de un revestimiento bien adherido e ignífugo,
- 30.



susceptibles de expandirse a cuerpos celulares resistentes a la compresión y con gran estabilidad de volumen

EjemPio 13 -

5. En un autoclave se agitan durante 30 minutos, a 80°C, 30 partes de parafina (punto de fusión: 70°C), 30 partes de ciclododecatrieno cristalino bromado y 1000 partes de poliestireno perlado expansible con un 7% de pentano como agente de expansión,
10. a una presión de nitrógeno de 3 atms., en 1000 partes de agua. Antes de enfriar se agrega 1 parte de polivinilpirrolidona. Se separa la masa granulada de la fase acuosa y se seca. Obtiénense perlas móviles expansibles provistas de un revestimiento homogéneo a base de parafina y ciclododecatrieno bromado.
- 15.

EjemPio 14 -

- 950 partes de polietileno (peso molecular ca. 52000) se tratan en un mezclador de rodillos, a 135°C, hasta que el material esté plástico. Después de agregar 50 partes de hexabromuro de ciclododecatrieno, se prepara, con ayuda de rodillos mezcladores, una mezcla homogénea con el polietileno. La hoja homogeneizada obtenida se desmenuza para proceder, a continuación, a la transformación por moldeo por inyección, en cuerpos moldeados de cualquier forma. Estos se inflaman difícilmente y se apagan después de retirar la llama ajena.
- 20.
- 25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la

317359



1965

práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS DE DIFÍCIL INFLAMABILIDAD"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para la obtención de materiales plásticos de difícil inflamabilidad, caracterizado porque se mezclan plásticos fácilmente inflamables con polímeros de butadieno o isopreno bromados del grado de polimerización de entre 2 y 2000 en cantidades suficientes para que el contenido en bromo de la mezcla ascienda por lo menos al 0,5 por 100 en peso, respecto al plástico.

20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se mezclan compuestos monómeros polimerizables con los compuestos polibrómicos orgánicos y se polimerizan los monómeros en la mezcla a plásticos altamente polimerizados.

25. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se mezclan estireno con los compuestos polibrómicos y polimerizar el estireno en la mezcla.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se añaden a las mezclas polimerizables hidrocarburos alifáticos muy volátiles como agente de expansión.

30. 5ª - Procedimiento según la reivindicación

317359



1965

-17-

ción 4ª, caracterizado porque se lleva a cabo la polimerización en suspensión acuosa.

5. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se mezclan polímeros de estireno expansibles de partículas finas que contienen hidrocarburos alifáticos muy volátiles como agente de expansión, con los compuestos polibrómicos.

10. 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracterizado porque como compuestos polibrómicos se emplean polibutadienos lineales bromados del grado de polimerización de entre 3 y 10.

8ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizado porque como compuesto polibrómico se emplea octabromohexadecano.

15. 9ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracterizado porque como compuesto polibrómico se emplea hexabromociclododecano.

20. 10ª - Procedimiento para la obtención de materiales plásticos de difícil inflamabilidad, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 11 SEP 1965

BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAYO