

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: O.Z. 23 571/572.

324914

324914

30



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de una mezcla de plásticos de difícil inflamabilidad".

=====

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

=====

La presente invención se refiere a compuestos de moldeo a base de plásticos difícilmente inflamables que contienen, como agentes ignífugos, un compuesto orgánico del bromo y 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano.

5.

324914

324014

- 2 -

30 MAR 1966



- Es conocido el empleo de sustancias halogenadas como agentes ignífugos para polímeros termoplásticos. Para lograr un efecto ignífugo satisfactorio, es preciso añadir a los polímeros cantidades relativamente considerables de sustancias halogenadas, las cuales afectan, sin embargo, desfavorablemente muchas propiedades de los polímeros.
- 5.
- Tampoco se desconoce el hecho de que la acción ignífuga de los compuestos halogenados puede intensificarse mediante ciertas adiciones adecuadas, gracias a las cuales se puede lograr el efecto ignífugo deseado con cantidades considerablemente menores de estas sustancias. Entre las adiciones capaces de mejorar el efecto retardador de la combustión producido por los compuestos orgánicos del bromo figuran por ejemplo los peróxidos orgánicos, cuya desventaja reside, sin embargo, en su toxicidad y en que a veces se descomponen en forma ligeramente explosiva. Tales peróxidos, al manejarlos personas con piel muy sensible, pueden producir una dermatosis en la piel. Requieren además medidas de seguridad costosas y complicadas para evitar las citadas explosiones. Tampoco se desconoce el hecho de que los peróxidos se desintegran lentamente, incluso a temperatura ambiente, de modo que los plásticos que los contienen pierden su característica de difícil inflamabilidad después de almacenados durante un período prolongado. Obsérvase además en los plásticos que contienen peróxidos, un empeoramiento paulatino y progresivo de las propiedades mecánicas debido a la degradación de las cadenas del polímero.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

324914

- 3 -

30 MAR 1954



5. La presente invención se refiere a compuestos de moldeo difícilmente inflamables que contienen un polímero de estireno y un compuesto orgánico del bromo y, además, un 0,01 hasta un 5 por 100 en peso, respecto al compuesto de moldeo, de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano.

10. Entre los polímeros de estireno apropiados figuran el poliestireno y los copolímeros de estireno que contienen por lo menos un 50 por 100 en peso de estireno, incorporado por polimerización. Entran en consideración como componentes de copolimerización por ejemplo el α -metilestireno, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los acrilatos o metacrilatos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, los fumaratos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, los compuestos N-vinílicos, tales como el N-vinilcarbazol, el butadieno o también pequeñas cantidades de divinilbenzol.

15. Los compuestos de moldeo difícilmente inflamables pueden contener además, los polímeros de estireno llamados resistentes al choque. Pertenecen al grupo de los polímeros de estireno resistentes al choque por ejemplo las mezclas obtenidas por polimerización de estireno, eventualmente junto con otros monómeros, en presencia de polímeros de partículas finamente repartidas y con propiedades semejantes al caucho. Estos polímeros pueden obtenerse también mezclando copolímeros de estireno y acrilonitrilo con polímeros de butadieno o de éster acrílico.

20. Es preciso que los compuestos orgánicos del bromo contengan 4 átomos de carbono como mínimo y más del 40 por 100 de bromo. Entre los compuestos orgánicos del bromo son indicados por ejemplo el tetrabromobutano, el di-

30.



- bromoetilbenzol, el hexabromobenzol, los ésteres o acetales del dibromopropanol, tal como el tris-(dibromopropil)-fosfato, y además el éter pentabromodifenílico. Son particularmente apropiados los compuestos orgánicos del bromo poco volátiles, con reducido o ningún efecto plastificante y sin olor desagradable, entre los cuales cuentan sobre todo los productos de bromación de oligómeros o polímeros del butadieno o isopreno, por ejemplo el 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, el octabromohexadecano o el caucho bromado natural o sintético. Empléase tanta cantidad de compuestos bromados que el contenido en bromo de los compuestos de moldeo ascienda al 0,1 por 100 en peso como mínimo. En la mayoría de los casos, no es necesario que los compuestos de moldeo contengan más del 5 por 100 en peso de bromo. El contenido de bromo preferido está comprendido entre el 0,5 y el 3 por 100 en peso. Además, el compuesto de moldeo debe contener un 0,01 hasta un 5 por 100 en peso, preferentemente un 0,02 hasta un 2 por 100 en peso, de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, respecto al polímero.

- Son de especial interés los compuestos de moldeo apropiados para la fabricación de objetos de estructura celular difícilmente inflamables, los cuales contienen un agente de expansión, además de los polímeros de estireno, de los compuestos orgánicos del bromo y del 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano.

- En cuanto a los agentes de expansión contenidos en los compuestos de moldeo, se trata convenientemente de compuestos orgánicos líquidos o gaseosos los cuales no disuelven el polímero y cuyo punto de ebullición es



- inferior al punto de reblandecimiento del polímero, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como el propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, o hidrocarburos halogenados, por ejemplo el
5. cloruro de metilo, el diclorodifluormetano o el 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en que los compuestos de moldeo contengan mezclas de agentes de expansión, siendo en todo caso ventajoso que el contenido en estos agentes de expansión esté comprendido entre un 3 y un 10 por 100 en peso, respecto al
10. polímero de estireno.

- Los compuestos de moldeo pueden contener además otros componentes, por ejemplo cargas, pigmentos colorantes, lubricantes, plastificantes, antiestáticos, productos de protección contra el envejecimiento, estabilizadores o compuestos que activan la formación de espuma.
- 15.

- Para obtener los compuestos de moldeo de la presente invención, el 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano puede mezclarse con los compuestos orgánicos del bromo o individualmente uno detrás del otro, con el polímero de estireno y eventualmente con los demás componentes previstos. Pueden incorporarse al plástico por ejemplo por medio de mezcladoras de rodillos, extrusionadoras o amasadoras. En muchos casos, pueden añadirse ya a los monómeros antes de iniciar la polimerización de los mismos, siendo igualmente posible añadirlos, junto con el compuesto de bromo, a una disolución del plástico y evaporar a continuación el disolvente, método utilizado por ejemplo en el caso de fabricar películas coladas.
- 20.
- 25.

30. Una ventaja particular reside en el hecho de que



- el 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano no perturba la polimerización de las sustancias monómeras de partida, gracias a lo cual no hay inconveniente en polimerizar los monómeros en presencia de este compuesto y asimismo de los compuestos orgánicos del bromo, para obtener los materiales plásticos difícilmente inflamables de la presente invención. Así es que se logra una excelente repartición homogénea de los agentes ignífugos y del 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano en el compuesto de moldeo.
5. Otra ventaja consiste en que, en contraposición a otras sustancias aumentadoras del efecto ignífugo de los compuestos orgánicos del bromo, el manejo del 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano no es nada peligroso. A las ventajas arriba enumeradas se añade la observada en los compuestos de la presente invención de que su característica de difícil inflamabilidad no se pierde ni durante un almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas.
10. El examen de la propiedad de difícil inflamabilidad de los compuestos de moldeo se efectúa de la siguiente manera: El ensayo de masas no expandidas se realiza con cuerpos moldeados de las dimensiones 0,1 x 10 x 30 cms., el ensayo de masas expandidas, con cuerpos de las dimensiones 0,5 x 15 x 40 cms. El material se mantiene durante cinco segundos en una llama de gas (altura de la llama: 40 mms.), la cual se aparta luego con movimiento suave. El tiempo que tarda el cuerpo moldeado en apagarse - después de apartada la llama - se considera como medida de su ininflamabilidad. Los compuestos de moldeo in suficientemente ininflamables o "no difícilmente inflamables" se queman completamente después de retirados de la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

324914 - 7 -



llama.

5. Los compuestos de moldeo pueden presentarse por ejemplo en forma de perlas, en forma de granulados cilíndricos o en forma de pedazos tales como se obtienen al triturar polímeros en bloques. El diámetro de las partículas está comprendido entre 0,1 y 6 mms., preferentemente entre aproximadamente 0,4 y 3 mms.

10. Estos compuestos de moldeo expansibles se pueden transformar por ejemplo en cuerpos expandidos difícilmente inflamables mediante calentamiento de partículas finas de estos materiales, en moldes permeables a gases, a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento de los polímeros contenidos en las masas, de modo que las partículas se expandan para soldar y unirse luego formando cuerpos moldeados. Con ayuda de extrusionadoras, 15. los compuestos de moldeo expansibles pueden igualmente transformarse en hojas expandidas.

20. Para fabricar cuerpos moldeados o perfiles de difícil inflamabilidad, los compuestos de moldeo pueden someterse asimismo por ejemplo a un proceso de moldeo por inyección o a una operación de extrusión. Gracias a su contenido relativamente reducido en compuestos orgánicos del bromo, los compuestos de moldeo de la presente invención tienen puntos de reblandecimiento que se dife- 25. rencian poco del de los polímeros contenidos en los citados compuestos.

30. Para fabricar láminas continuas de plásticos celulares de difícil inflamabilidad, existe por ejemplo el método de calentar las mezclas de partículas finas que ya contienen los diversos componentes deseados, a tempe-



- raturas superiores a su punto de reblandecimiento y someterlas luego a una operación de extrusión. No hay tampoco inconveniente en mezclar los diversos componentes en un dispositivo mezclador y extrusionar a continuación la mezcla obtenida. Conviene realizar el mezclado en una mezcladora de funcionamiento continuo, por ejemplo en una extrusora. Se opera a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento de los plásticos. Las mezclas deben mantenerse a una presión por lo menos igual a la presión del agente de expansión, lo cual evita una expansión anticipada de las mezclas, es decir ya durante el proceso del mezclado o bien durante el calentamiento a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento. Por "presión del agente de expansión" se entiende la presión de éste a la temperatura respectiva de trabajo. En el caso de emplear como agentes de expansión, líquidos orgánicos o compuestos gaseosos debajo de la temperatura crítica, la presión del agente de expansión es igual a la presión de vapor del agente de expansión, la cual se forma encima de la mezcla integrada por el material termoplástico y el agente de expansión.

- Las mezclas se expulsan a una zona de presión más baja, es decir que la presión en esta zona debe ser inferior a la "presión del agente de expansión" a la temperatura que rige, de modo que las mezclas se expandan. En la mayoría de los casos, resulta más conveniente expulsar las mezclas a una zona mantenida a presión normal. En ciertos casos, sin embargo, puede ser ventajoso mantener la presión en esta zona por debajo de la normal.

- Una ventaja especial reside en las cantidades rela

324914 - 9 -



tivamente pequeñas de compuestos orgánicos del bromo necesarias para la obtención de las láminas de plástico expandido difícilmente inflamables de la presente invención.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso, los tantos por ciento, porcentajes en peso.

5.

Ejemplo 1:

10.

15.

20.

En 100 partes de cloruro de metileno se disuelven en cada caso 30 partes de un polímero de estireno y determinadas cantidades de un compuesto orgánico del bromo así como del 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano. Después de añadir 3 partes de pentano, se vierte la disolución sobre una placa de vidrio y se deja evaporar el cloruro de metileno a temperatura ambiente. En este caso, el pentano homogéneamente distribuido permanece en la mezcla difícilmente inflamable. La hoja obtenida se expande en vapor de agua a 100°C y se seca luego en vacío, a una temperatura de 35°C, durante un período de 12 horas. El grado de difícil inflamabilidad de las hojas de plástico expandido obtenidas se determina según el método arriba mencionado. La siguiente tabla indica los resultados obtenidos.

T A B L A

Polímero de es- tireno.	Compuesto orgánico bromado (% en peso).	2,3-dimetil-2,3- difemil-butano.	Tiempo de autoextin- ción (en segundos).
Poliestireno	Hexabromociclodode- cano		
	1,0	-	11,0
	1,0	0,3	2,6
	1,0	0,5	1,6
	1,25	-	9,0
	1,25	0,3	2,0
	1,25	0,5	2,0
	1,5	-	6,4
	1,5	0,3	< 0,5
1,5	0,5	< 0,5	
Poliestireno	2,3-tris-(dibromopro- pil)-fosfato		
	1,0	-	> 20
	1,0	0,3	10,1
	1,0	0,5	9,6
	1,6	-	> 23
	1,6	0,3	10,5
	1,6	0,5	2,8.
Copolímero de estireno - 75 % en peso nitrilo acrílico - 25 % en peso	Hexabromociclododecano		
	1,0	-	9,0
	1,0	0,3	3,0
	1,0	0,5	3,0

324914

- 11 -



Ejemplo 2:

5. Mediante una extrusionadora provista de una tobera de ranura ancha se transforman por extrusión en hojas de 1 mm de grueso algunas mezclas constituidas por cada vez 100 partes de un polímero de estireno obtenido por polimerización de 95 partes de estireno, en presencia de 5 partes de polibutadieno, 1,5 partes de hexabromociclododecano y 0,3 y 0,5 partes de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano.
10. Se determina el grado de difícil inflamabilidad de las hojas obtenidas. La hoja que contiene un 0,3 por 100 en peso de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano se apaga a los 3,4 segundos después de apartada la llama de ensayo, mientras que la hoja con un 0,5 por 100 en peso de
15. 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano ya se extingue a los 0,9 segundos después de apartada la llama. En cambio, al someter al mismo ensayo una hoja que contiene la misma cantidad de hexabromociclododecano, pero que está exenta del 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano, se ve que la hoja se
20. quema completamente.

Ejemplo 3:

25. En el primer tercio del cilindro de una extrusionadora de husillo doble cuyos husillos presentan una relación L/D de 25, se encuentra un tubo de enchufe para la introducción, mediante presión, de líquidos. Introdúcese en el tubo de alimentación de la extrusionadora una mezcla constituida por 100 partes de poliestireno, 1,5 partes de hexabromociclododecano, 0,3 partes de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano y 1 parte de caolín. En la zona en la
30. que se efectúa el proceso de fusión, la temperatura se



- eleva a 180°C. A través del tubo de conexión, se introduce continuamente, mediante presión, tanta cantidad de cloruro de metilo en la zona de mezclado inmediata a la zona de fusión que la mezcla saliente de la cabeza de la tobera contenga más o menos un 10 por 100 de cloruro de metilo, respecto al poliestireno. En esta zona de mezclado, la temperatura asciende a 160°C. En la zona prevista para la refrigeración, inmediata a la de mezclado, la mezcla se enfría a un valor tal que al salir de la tobera presenta una temperatura de 110°C. El filamento extruido se expande al salir de la tobera. La densidad del filamento expandido obtenido asciende a unos 40 g/l.
- 5.
- 10.

- Una probeta obtenida cortando un pedazo de las dimensiones 1,5 x 20 x 30 cms. de esta lámina de plástico celular se mantiene durante 5 segundos en una llama de gas (altura de la llama: 40 mms.), después de lo cual se aparta la llama con movimiento suave.
- 15.

- Un cuerpo de ensayo que contiene 1,5 partes de hexabromociclododecano se apaga a los 5,5 segundos. En el caso de añadir a los 1,5 partes de hexabromociclododecano 0,3 partes de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano, la llama se extingue después de transcurrido un período de menos de medio segundo.
- 20.

- En cambio, una probeta del mismo material, pero exenta de 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano, se que, a completamente.
- 25.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
- 30.

324914 - 13 -



5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patentes, presentadas en Alemania, con fechas 1 de abril de 1965 nº B 81 260 y 1 de abril de 1965 nº B 81 261; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE PLASTICOS DE DIFICIL INFLAMABILIDAD"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de una mezcla de plásticos de difícil inflamabilidad", caracterizado porque se mezcla un polímero de estireno con un compuesto orgánico bromado y con 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano, estando comprendida la cantidad utilizada de este último entre un 0,01 y un 5 por 100 en peso de la cantidad empleada de polímero de estireno.

15. 2ª.- "Procedimiento para la obtención de una mezcla de plásticos de difícil inflamabilidad", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid

30 MAR. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz