

326690

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 21.246

326690



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS IGNIFUGOS".

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con materiales polímeros a prueba de llama o retardadores del fuego, y con la preparación de los mismos. Mas particularmente, esta invención se basa en nuestro descubrimiento de que

5. los materiales polímeros pueden hacerse a prueba de lla-



ma o retardadores del fuego mediante (a) incorporación en los mismos, en forma de copolímero, copolímero de injerto o copolímero en bloque, de un compuesto glicidilo etilénicamente insaturado y (b) reaccionando la mitad

5. epoxífica de tal material polímero con un compuesto que contenga bromo, cloro o fósforo, para combinar químicamente tal compuesto con el citado material polímero.

Se conocen muchos métodos para dar a los materiales polímeros, en forma de piezas de moldeo o fibras,

10. resistencia a la llama. Tales métodos implican ordinariamente el mezclado mecánico o depósito del agente comunicador de la cualidad a prueba de llamas en el material polímero o sobre sus superficies. Mediante el mero mezclado o depósito físico del citado agente en o sobre el

15. material polímero, no puede conseguirse un rendimiento satisfactorio del efecto antiinflamante, puesto que el agente antiinflamante puede separarse fácilmente del material polímero mediante la acción del agua, por ejemplo durante el lavado o teñido, o mediante disolvente orgánico, por ejemplo durante la limpieza en seco.

20.

Antes de la presente invención, se conocían numerosos tipos de tales agentes antiinflamantes. Generalmente, estos agentes eran compuestos de bromo, cloro ó fósforo que ordinariamente eran compuestos orgánicos.

25. De acuerdo con la presente invención, se comunica una propiedad permanente antiinflamante o retardadora del fuego a los materiales polímeros combinando químicamente en la molécula polímera el agente antiinflamante, que puede ser un compuesto que contenga bromo, cloro o fósforo.

30.

326690



A fin de combinar tales compuestos en el material polímero, hemos descubierto que es factible incorporar en las moléculas polímeras compuestos glicidilos etilénicamente insaturados, como copolímeros, copolímeros de injerto o copolímeros en bloque. Cuando tales compuestos glicidilos se incorporan en las moléculas polímeras, la mitad epoxídica reactiva sirve de punto de fijación del agente antiinflamante. Cuando se combina a través de la mitad epoxídica incorporada en el material polímero mediante la inclusión en el mismo del compuesto glicidilo, el agente antiinflamante no puede separarse por los tratamientos normales con agua o disolventes orgánicos y el comportamiento antiinflamante es permanente.

Los compuestos glicidilos etilénicamente insaturados que pueden usarse en la presente invención, son ésteres glicidilos de ácidos orgánicos insaturados, por ejemplo acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, crotonato de glicidilo, maleato de monoglicidilo, maleato de diglicidilo, fumarato de diglicidilo e itaconato de diglicidilo; ésteres glicidilos de ácidos sulfónicos insaturados, por ejemplo alilsulfonato de glicidilo y metalilsulfonato de glicidilo; ésteres glicidilos de ácidos carbámicos insaturados, por ejemplo vinilcarbamato de glicidilo, isopropenilcarbamato de glicidilo, isopropenilcarbamato de glicidilo y crotonilcarbamato de glicidilo; y éteres de glicidilo insaturados, por ejemplo éter alilglicidilo, éter vinilglicidilo y éter metalilglicidilo.

Ilustrativos de los materiales polímeros que pueden usarse en la práctica de la presente invención, son (a) copolímeros de tales compuestos glicidilos etilénicamente insaturados con otros comonomeros etilénicamente insatura-

326690

-4-

326690  
MAY 1966

MAY 1966

- dos tales como acrilonitrilo, estireno, acetileno, metacrilato de metilo, vinilpiridinas, etc.; (b) copolímeros obtenidos mediante copolimerización por injerto de tales compuestos glicidilos etilénicamente insaturados sobre materiales polímeros tales como celulo-  
5. sa, alcohol polivinilo, polietileno, polipropileno, poli-  
acrilonitrilo, polistireno, poliamida, poliéster y  
poliuretano y copolímeros de ellos; y (c) copolímeros  
en bloque obtenidos mediante copolimerización en bloque  
10. de compuestos glicidilos etilénicamente insaturados en  
los terminales de materiales polímeros tales como polis-  
tirenos vivos.

- Cuando se reacciona un material polímero en el  
que se ha introducido un compuesto glicidilo etilénicamente insaturado como constitutivo del mismo, con un  
15. agente antiinflamante que introduzca bromo, cloro o fósforo en las moléculas polímeras, tal como bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromal, cloral, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, tricloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, oxibromuro de fósforo, ésteres dialquílicos de ácido ortogofórico tales como el  
20. fosfato dibutílico, ésteres monoalquílicos de ácido ortofosforico tales como fosfato etílico, haluros fenólicos tales como 2,4,6-tribromofenol, o haluros de anilina tales como 2,4,6-tribromoanilina, o sus derivados, el  
25. agente antiinflamable reaccionará químicamente con la mitad epoxífica de la mitad glicidila insaturada del material polímero, de manera que pueda introducirse permanentemente un radical antiinflamante en el polímero. Como se explica en "Heterocyclic Compounds  
30. with Three -and Four-Membered Rings", editado =

326690



por A. Weissberger (publicado en 1.964 por Interscience Publishers), Parte, Capitulo 1, particularmente en las páginas 270 a 459 de dicha publicación, numerosos compuestos pueden reaccionar con mitades epoxíflicas mediante una serie

5. de reacciones para producir muchos productos diversos en los que el anillo epoxíflico es abierto y tales compuestos se combinan con él. Cuando tales compuestos contienen bromo, cloro o fósforo, el material polímero contendrá entonces agentes retardadores de la llama químicamente combinados con él.
- 10.

La presente invención se explicará seguidamente con referencia a los siguientes ejemplos, en los que los porcentajes y las partes son en peso.

EJEMPLO 1

15. Se empapó 1 parte de fibras de un copolímero del 78,4% de acrilonitrilo y el 21,6% de metacrilato de glicidilo, en una solución consistente en 270 partes de acetona y 30 partes de tricloruro de fósforo, a 40°C, durante 30 minutos. Después de este tratamiento, las fibras fueron bien
20. lavadas para separar por completo el tricloruro de fósforo sin reaccionar y luego se secaron completamente. Al introducirse tales fibras tratadas en un horno eléctrico a 600°C, sólo desprendieron un gas de descomposición, pero no se incendiaron. En contraste, fibras similares que no fueron tratadas se incendiaron aproximadamente a 1,5 segundos y se quemaron.
- 25.

EJEMPLO 2

- Se reaccionó 1 parte de las fibras no tratadas del ejemplo 1 a 40°C durante 15 minutos en una solución de 5
30. partes de tricloruro de fósforo en 295 partes de acetoni-



- lo. Después de la reacción, las fibras fueron lavadas bien para separar por completo el tricloruro de fósforo sin reaccionar y luego se secaron completamente. Al introducirse tales fibras tratadas en un horno eléctrico
5. a 600°C, solo desprendieron un gas de descomposición pero no se incendiaron.

EJEMPLO 3

- Se reaccionó una parte de las fibras no tratadas del ejemplo 1 entre 70 y 75°C durante 15 minutos en
10. una solución de 270 partes de dioxano conteniendo 30 partes de una solución acuosa de bromuro de hidrógeno al 47%. Después de la reacción, las fibras fueron lavadas bien y secadas por completo. Al introducirse tales fibras tratadas en un horno eléctrico a 600°C, solo desprendieron un
15. gas de descomposición pero no se incendiaron.

EJEMPLO 4

- Se trató una parte de las fibras no tratadas del ejemplo 1 a 40°C durante 15 minutos en una solución consistente en 5 partes de tricloruro de fósforo en 295 partes de acetonitrilo. Luego se lavaron bien las fibras y se
20. secaron por completo. Al ponerse las fibras así tratadas en contacto con una llama de una lámpara de alcohol, se quemaron. Pero tan pronto como se apartó la llama de la lámpara de alcohol, el fuego se extinguió por si mismo. En
25. contraste, incluso cuando se apartó la lámpara de alcohol, fibras similares que no habían sido tratadas continuaron ardiendo hasta que se quemaron por completo, al someterse a un ensayo similar.

EJEMPLO 5

30. Se reaccionaron 5 partes de un copolímero del

326690 13M



- 84% de acrilonitrilo y el 16% de metacrilato de glicidilo a 50°C durante 30 minutos, con una solución de 1 parte de una solución acuosa de bromuro de hidrógeno al 47% en 44 partes de dimetil formamida, después de lo cual se moldeó en una película de 150 mm de longitud, 20 mm de anchura y 0,067 mm. de grosor. Al quemarse y ensayarse la película, invirtió 28,5 segundos en quemarse por completo. En contraste, cuando se quemó y ensayó bajo las mismas condiciones una película moldeada a partir de un copolímero similar que no había sido tratado de manera que resultase antiinflamable, invirtió 10,7 segundos en quemarse por completo.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "Procedimientos para preparar polímeros ignífugos"; caracterizados por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para preparar polímeros ignífugos, caracterizado porque se incorpora en los mismos, en forma de copolímero, copolímero de injerto o copolímero en bloque, un compuesto glicidilo etilénicamente insaturado, haciendo reaccionar, a continuación, la mitad epoxídica de tal material polímero con un compuesto que contenga bromo, cloro ó fosforo, para combinar químicamente tal compuesto con el material polímero.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,,

326690

13



caracterizado porque el compuesto que contiene bromo, cloro o fósforo es uno tal como bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromal, cloral, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, tricloruro de antimonio fósforo dibutílico, fosfato etílico, 2,4,6-tribromofenol, 2,4,6-tribromoanilina o sus derivados.

3.- Procedimiento para preparar polímeros ignífugos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

10. Este Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 MAY. 1968

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
 P. B. Elvado: F. Hernández Ruiz