



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23.748

32 8914

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de polvos de moldeo autoextintores".

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

Objeto de esta invención son polvos de moldeo que, además de un polimerizado de estireno y un compuesto de bromo, contienen un polímero.

Ya es conocido el utilizar sustancias que contienen halógenos como agente ignífugo

5.



para polimerizados termoplásticos autoextintores. Pa
ra alcanzar una acción ignífuga suficiente es necesa
rio adicionar al polimerizado una cantidad relativa-
mente grande de sustancias halogenadas. Sin embargo,
5. esto influye desfavorablemente sobre muchas propieda-
des.

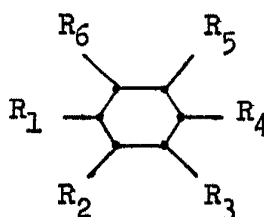
Además también es conocido el au-
mentar la acción antiinflamable de los compuestos ha-
logenados gracias a ciertas adiciones, por lo que se
10. puede alcanzar una acción ignífuga suficiente con -
cantidades mucho menores de estas sustancias. Así,
es posible, por ejemplo, adicionando peróxidos orgá-
nicos mejorar la acción anticombustible de los compues-
tos orgánicos de bromo. Sin embargo, los peróxidos
15. orgánicos poseen la desventaja de que son tóxicos y
a veces se descomponen fácilmente de modo explosivo.
En las personas sensibles que tratan estos peróxidos
se pueden producir dermatosis. Además al manejar los
peróxidos se han de tomar numerosas precauciones pa-
20. ra evitar las explosiones. Por otra parte ya se sa-
be que los peróxidos aún a temperatura ambiente se -
descomponen lentamente, con lo que los plásticos que
contienen peróxidos y han sido almacenados durante -
largo tiempo ya no son autoextintores. Además, en -
25. los plásticos que contienen peróxidos se produce un
empeoramiento paulatino de las propiedades mecánicas
debido a la descomposición de las cadenas de políme-
ros.

Objeto de esta invención son pol-
30. vos de moldeo para la obtención de piezas moldeadas



autoextintores que contienen un polímero de estireno, un compuesto orgánico de bromo y además de 0,01 hasta 5% en peso, referido al polvo de moldeo, de un polímero obtenido de uno o varios compuestos de la fórmula general

5. fórmula general



siendo por lo menos dos de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_4 y R_5 los grupos $\begin{matrix} R' \\ | \\ -CH \\ | \\ R'' \end{matrix}$ y los sustituyentes restantes y R_3 y R_6 hidrógeno o halógeno, R' y R'' un grupo

10. n-alquílico y R'' también oxígeno, o mezclas de estos compuestos con los de fórmula general, siendo R_1 grupos $\begin{matrix} R' \\ | \\ -CH \\ | \\ R'' \end{matrix}$ y los sustituyentes restantes hidrógeno o halógeno. Las adiciones empleadas según esta invención están mezcladas en los polvos de moldeo ya acabados.

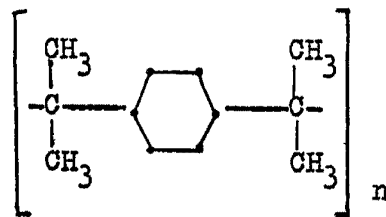
15. Los polímeros de estos compuestos de la fórmula general aumentan la acción del agente ignífugo que contiene bromo. A continuación y para simplificar se denominan polímeros de acción sinérgica.

20. Los polímeros de los compuestos a arriba citados se pueden obtener por reacciones de combinación de polímeros como las que se describen en los trabajos de V.V. Korshak y colaboradores en "Polymer Science U.S.S.R.", tomo 1 (1960), Páginas 341 - 350, y tomo 3 (1962), páginas 925 - 935. Tam-



- bién es posible obtener los polímeros haciendo reaccionar los compuestos de fórmula general anteriormente citados con oxígeno u otros oxidantes. Otra posibilidad para obtener los polímeros es por la reacción de Wurtz-Fittig de los compuestos de fórmula general correspondientemente halogenados.

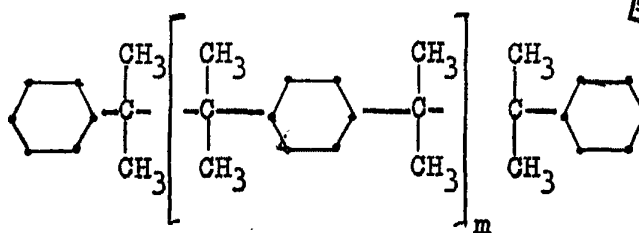
Tomando como ejemplo los polímeros del p-diisopropilbenzeno, los compuestos a emplear según esta patente poseen la fórmula



10. siendo n por lo menos 3 y generalmente no superior a 200.

- Polímeros adecuados son los que se obtienen por ejemplo a base de los siguientes compuestos: p- o m-diisopropilbenzeno, 1,2,4-triisopropil-
15. ó 1,2,4,5-tetraisopropilbenzeno, 1,4-diisopropil-2-terc.-butilbenzeno, [1,4-di-]2-butyl-benzeno, 1,4-diisopropil-2,5-dimetilbenzeno, 1,4-diisopropil-2,5-clorobenzeno. Los polímeros también se pueden obtener con varios de estos compuestos.

20. Además son adecuados los polímeros que se obtienen de mezclas de, por ejemplo, p-diisopropilbenzeno y isopropilbenzeno. Estos polímeros poseen la fórmula general



siendo m por lo menos 1 y generalmente no superior a 200.

5. Los polímeros pueden ser de constitución lineal, esto es soluble y fundibles. Sin embargo también pueden presentarse en estado reticulado. Los polímeros reticulados insolubles se emplean convenientemente en polvo fino.

10. Los polimerizados de estireno que se tratan en esta patente son poliestireno y copolimerizados del estireno, que por lo menos poseen 50% de estireno polimerizado. Como componentes de copolimerización se pueden emplear, por ejemplo, α -metil-estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éster del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 hasta 15. 8 átomos de C, éster del ácido fumárico de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de C, vinilpiridina, compuestos de N-vinilo, como N-vinilcarbazol, butadieno o pequeñas cantidades de divinilbenceno, por ejemplo 0,001 hasta 20. hasta 1,0, preferentemente 0,01 hasta 0,1, por ciento en peso.

25. Los polvos de moldeo para la obtención de cuerpos moldeados autoextintores también pueden contener los llamados polimerizados de estireno antichoque. A estos polimerizados de estireno antichoque pertenecen, por ejemplo, las mezclas que se -



obtienen polimerizando estireno eventualmente con otros monómeros en presencia de polímeros análogos al caucho finamente dispersos. Estos polimerizados también se pueden obtener mezclando copolimerizados de estirenoacrilonitrilo con polimerizados de butadieno o éster del ácido acrílico.

- 5.
- Los compuestos orgánicos de bromo deben poseer por lo menos 4 átomos de C y más del 40% de bromo. De los compuestos orgánicos de bromo son
10. adecuados por ejemplo, tetrabromobutano, dibromoetilbenceno, hexabromobenceno, además ésteres o acetales del dibromopropanol, como tris-(dibromopropil)-fosfato, además éter pentabromodifenílico. Especialmente
15. adecuados son los compuestos orgánicos del bromo difícilmente volátiles que no actúan o sólo muy poco como plastificante y no poseen olor desagradable. Aquí hay que citar especialmente los productos de bromación de oligómeros o polímeros de butadieno o
20. isopreno, por ejemplo 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, octabromohexadecano o caucho natural o sintético bromado. Los compuestos de bromo se emplean en tales cantidades, que los polvos de moldeo posean por lo menos un 1% en peso de bromo. Generalmente no es necesario que los polvos posean más del 5% en
25. peso de bromo. Preferentemente los polvos de moldeo contienen de 0,5 a 3% en peso de bromo.

Los polvos de moldeo deben contener entre 0,01 y 5% en peso, preferiblemente de 0,02 hasta 2% en peso, referido al polimerizado, de uno o

30. varios de los polímeros de acción sinérgica.



En los polvos de moldeo pueden existir otros componentes, por ejemplo cargas, pigmentos de colores, lubricantes plastificantes, antiestáticos, agentes contra el envejecimiento, estabilizadores o compuestos que favorecen la formación de espuma.

Los polvos de moldeo se presentan en forma de perlas, granulado cilíndrico o en trozos, como los que se obtienen al moler los polimerizados en bloques. Las partículas poseen un diámetro de 0,1 hasta 6 mm, preferentemente de 0,4 hasta 3 mm aproximadamente.

Los polvos de moldeo se pueden elaborar por inyección o extrusión obteniéndose piezas moldeadas o perfiles autoextintores. Debido a su contenido relativamente bajo en compuestos orgánicos halogenados, los polvos de moldeo objeto de esta patente poseen puntos de reblandecimiento que apenas difieren del de los polímeros en ellos presentes.

Especial importancia poseen los polvos de moldeo que son adecuados para la obtención de cuerpos expandidos autoextintores. Además de polimerizados de estireno, compuestos orgánicos de bromo y el polímero de acción sinérgica contienen un agente de expansión.

Como agente de expansión los polvos de moldeo contienen compuestos orgánicos líquidos o gaseosos, que no disuelven el polimerizado y cuyo punto de ebullición está por debajo del punto de reblandecimiento del polimerizado, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, como propano,



- butano, hexano, heptano, ciclohexano, pentano o nauro carburos halogenados como cloruro de metilo, dicloro difluormetano ó 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. También pueden contener mezclas de agentes de expansión. Es ventajoso emplear de 3 a 10% en peso de agente de expansión, referido al polimerizado de estireno. De estos polvos de moldeo expandibles se obtienen, por ejemplo, cuerpos expandidos autoextintores, cuando las partículas finas de estos polvos se calientan en moldes permeables a los gases a temperaturas superiores a la del punto de reblandecimiento del polimerizado contenido en los polvos, con lo que las partículas se expanden y se sueldan dando cuerpos moldeados. Estos polvos de moldeo expandibles también se pueden elaborar por extrusión dando láminas expandidas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para la obtención de rollos y láminas expandidas autoextintores se pueden mezclar los distintos componentes de los polvos de moldeo con un agente de expansión. Es ventajoso realizar la mezcla en una instalación de trabajo continuo, por ejemplo en una máquina de extrusión. Se trabaja a temperaturas superiores a la del punto de reblandecimiento del plástico. Las mezclas se deben mantener bajo una presión, que por lo menos ha de ser igual que la presión del agente de expansión. Con esto se evita que se expandan las mezclas durante el proceso de mezcla o durante el calentamiento a temperaturas superiores a la de su punto de reblandecimiento. Bajo presión del agente de expansión hay que entender la presión que
- 20.
- 25.
- 30.



se origina a la temperatura correspondiente. Si se emplean líquidos orgánicos como agentes de expansión o compuestos gaseosos por debajo de la temperatura crítica, la presión del agente de expansión corresponde a la presión de vapor del agente de expansión que se forma sobre la mezcla del termoplástico y del agente de expansión.

Las mezclas se comprimen en una zona de presión más baja. Por tanto la presión en esta zona ha de ser inferior a la presión del agente de expansión a la temperatura reinante, con lo que se expanden las mezclas. Generalmente lo más conveniente es comprimir las mezclas en una zona mantenida a presión normal. También puede ser ventajoso mantener la presión de la zona por debajo de la presión normal.

Para la obtención de los polvos de moldeo se pueden mezclar los polímeros de acción sinérgica con los compuestos orgánicos de bromo o también uno a uno con el polimerizado de estireno y en caso necesario con otros componentes. Por ejemplo se pueden introducir en el plástico sobre rodillos, en la máquina de extrusión o en una amasadora. En muchos casos ya antes de la polimerización se pueden adicionar al monómero. También es posible, por ejemplo obtener películas coladas, adicionar los polímeros junto con el compuesto de bromo a una solución de plástico y evaporar el disolvente.

Una ventaja especial es que los polímeros de acción sinérgica no dificultan la po-



- limerización del estireno. Por tanto para obtener los polvos de moldeo objeto de esta patente los monómeros se pueden polimerizar en presencia de estos polímeros y de los compuestos orgánicos de bromo. De esta manera se obtiene una distribución muy homogénea en los polvos del agente antiinflamable y del polímero de acción sinérgica. Además es ventajoso que el manejo del polímero de acción sinérgica no es peligroso en comparación con otras sustancias que aumentan la acción de los compuestos orgánicos de bromo. Además se ha demostrado que no desaparece la propiedad de autoextinción aún durante un almacenamiento prolongado a temperaturas superiores. Sin embargo una ventaja especial es que los polímeros de acción sinérgica ni actúan de plastificantes para el polimerizado de estireno ni son volátiles. Con ello los polvos son fisiológicamente inofensivos.

- Las piezas moldeadas autoextinguibles obtenidas de los polvos de moldeo se ensayan de la siguiente manera: para ensayar los polvos no expandidos se toman piezas moldeadas de dimensiones 0,1 x 10 x 30 cm y para los polvos expandidos de dimensiones 0,5 x 15 x 40 cm. Estas piezas moldeadas se mantienen durante 5 segundos en una llama de gas de 40 mm de altura y finalmente se retira lentamente de la llama. El tiempo de extinción de la pieza moldeada después de separarla de la llama es una medida para su inflamabilidad. Los polvos de moldeo inflamables o insuficientemente inflamables arden totalmente después de separarlos de la llama.



Las partes citadas en los ejemplos son partes en peso y los tantos por ciento tantos por ciento en peso.

Los siguientes polímeros de acción 5. sinérgica (sinérgicos) se emplearon en los métodos de trabajo citados en los ejemplos:

Siner- gético	Obtención	
a	obtenido según KORSHAK de p-diisopropil-benceno	Substancia total
b	"	parte de la substancia total soluble en benceno
c	"	parte de la substancia total insoluble en benceno
d	obtenido por reacción de p-diisopropil-benceno - con oxígeno atmosférico	parte de la substancia soluble en benceno
e	obtenido según KORSHAK de m-diisopropil-benceno	parte de la substancia insoluble en heptano
f	"	parte de la substancia soluble en heptano
g	obtenido según KORSHAK de 1,2,4-triisopropil-benceno	substancia total
h	obtenido según KORSHAK de 1,2,4,5-tetraisopropil-benceno	substancia total
i	obtenido según KORSHAK de 1,4-diisopropil-2,5-dicloro-benceno	substancia total
k	obtenido según KORSHAK de 4 moles de p-diisopropil-benceno y 1 mol de isopropil-benceno	substancia total



Ejemplo 1

- 30 partes de un polimerizado de estireno y determinadas cantidades de un compuesto orgánico de bromo y de un sinérgico se disuelven en 100 partes de cloruro de metileno. A la solución se añaden 3 partes de pentano. A continuación la solución se vierte sobre un cristal y se deja evaporar el cloruro de metileno a temperatura ambiente. El pentano permanece en dispersión homogénea en la mezcla. La lámina así obtenida se expande en vapor de agua a 100°C y se seca al vacío durante 12 horas a 35°C. Según el método anteriormente citado se ensaya la ininflamabilidad de la lámina expandida obtenida. En la tabla siguiente se dan los resultados:

Polimerizado de estireno	Compuesto orgánico de bromo % en peso.	Sinérgico tipo % en peso		Tiempo de extinción en seg.
Poliestireno	Hexabromociclo-			
	dodecano			
	1,0	-	-	11,0
	1,25	-	-	9,0
	1,0	a	0,05	2,7
	1,0	a	0,1	2,3
	1,0	a	0,5	1,0
	1,25	a	0,1	1,0
	1,25	a	0,5	0,7
	1,0	b	0,1	2,0
	1,0	b	0,5	1,5
	1,0	c	0,1	4,0
	1,0	c	0,5	1,0
	1,0	d	0,1	3,2
	1,0	d	0,5	1,7
	1,25	d	0,1	2,0
	1,25	d	0,5	1,3
	1,0	e	0,5	3,5
	1,0	f	0,1	4,1
	1,0	f	0,5	2,7



Polimerizado de estireno	Compuesto orgánico de bromo - % en peso	Sinergético tipo	% en peso	Tiempo de extinción en seg.	
Poliestireno	Hexabromociclododecano				
			g	0,5	1,7
			h	0,1	4,1
			i	0,1	4,6
		k	0,5	1,8	
Poliestireno	Fosfato de 2,3-tris-dibromopropilo		-	20	
			a	0,5	7,0
Copolimerizado de 75% en peso de estireno 25% en peso de acrilonitrilo	Hexabromociclododecano		-	12	
			a	0,3	3,5
			a	0,5	2,8

Ejemplo 2

Mezclas de 100 partes de un polimerizado de estireno, que se obtuvo polimerizando 95 - partes de estireno en presencia de 5 partes de poli-
 5. butadieno, 1,5 partes de hexabromociclododecano y - 0,1 ó 0,5 partes del sinergético a se extrusionan con una máquina de extrusión de boquilla de hendidura ancha dando láminas de 1 mm de espesor.

Se ensaya la ininflamabilidad de
 10. las láminas obtenidas. La lámina que contiene 0,1%



- en peso del sinérgico a se apaga 2,9 segundos después de separarla de la llama, la que contiene 0,5 % en peso del sinérgico a 1,0 segundos después de separarla de la llama. Si se ensaya del mismo modo una
5. lámina que contiene la misma cantidad de hexabromociclododecano, pero ningún sinérgico a, la lámina se quema totalmente.

Ejemplo 3

- En una máquina de extrusión de husillo doble, cuyos husillos tienen una relación L/D de 25, se coloca en el primer tercio del cilindro un tubo para comprimir los líquidos. En la tolva de alimentación de la máquina se introduce una mezcla de
10. 100 partes de poliestireno, 1,5 partes de hexabromociclododecano, 0,3 partes del sinérgico d y una parte de caolin. En la zona de fusión la temperatura es de 180°C. En la zona de mezcla continua se introduce continuamente a través del tubo cloruro de metilo, de tal modo que la mezcla que sale por la boquilla
15. contenga 10% aproximadamente de cloruro de metilo, referido al poliestireno. En la zona de mezcla la temperatura es de 160°C. En la zona refrigeradora siguiente la mezcla se enfría de tal modo que al salir por la boquilla posea una temperatura de 110°C. El
20. macarrón de la boquilla se expande. El macarrón expandido obtenido posee una densidad de 40 g/l aprox.
- 25.

- Una probeta que contiene 1,5 partes de hexabromociclododecano se apaga después de 5,5 segundos. Si a las 1,5 partes de hexabromociclododecano se adicionan 0,3 partes del sinérgico d, la llama
- 30.



ma se apaga en menos de medio segundo.

Ejemplo 4

- En un agitador se disuelven 400 -
partes de agua, 0,64 partes de polivinilpirrolidona
de valor K 90 como coloide protector y 0,4 partes de
5. pirofosfato sódico. A continuación se adicionan 200
partes de estireno en el que se disolvieron previa-
mente 14 partes de pentano, 0,75 partes de peróxido
de benzoilo, 3 partes de hexabromociclododecano y 0,4
10. partes del sinérgico d. Se calienta agitando duran-
te 20 horas a 70°C y durante otras 15 horas se mantie-
ne la temperatura a 85°C. El poliestireno que contie-
ne agente de expansión obtenido se separa, se lava y
se seca. Las partículas preexpandidas con vapor de
15. agua se expanden al día siguiente otra vez con vapor
de agua obteniéndose bloques de poliestireno expandi-
do. Estos se cortan con un hilo calentado eléctrica-
mente en forma de planchas de 1,5 cm de espesor. Es-
tas se almacenan varios días a temperatura ambiente
20. y se cortan dando planchas de 30 x 40 cm aproximada-
mente.

- Finalmente se mantiene el canto -
de estas planchas en una llama de gas de 40 mm de -
longitud, se separa ésta lentamente y se mide el tiem-
25. po que tarda en apagarse el poliestireno expandido.
En 10 medidas tarda 1,5 segundos por término medio.

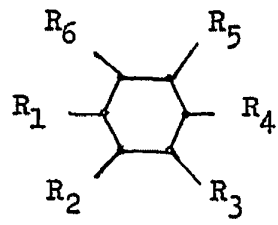
- Si se trabaja del mismo modo, pero
sin añadir el sinérgico d, la llama se apaga por -
término medio después de 5,4 segundos.



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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 9 de julio de 1.965, bajo el número B 82 751, acogiéndose por 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 PREPARACION DE POLVOS DE MOLDEO AUTOEXTINTORES"; caracterizándose por lo siguiente:

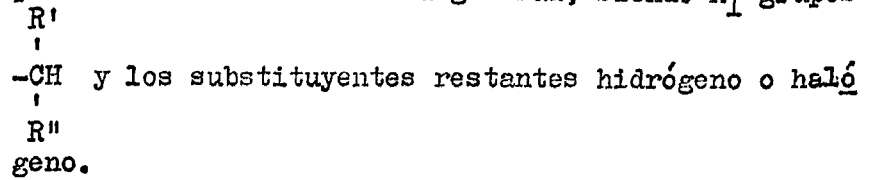
1ª.- Procedimiento para la preparación de polvos de moldeo autoextintores, caracterizado porque se adiciona, a la mezcla formada por un polímero de estireno y un compuesto orgánico de bromo, de un 0,01 hasta un 5% en peso, referido al polvo de moldeo, de un polímero obtenido de compuestos de la fórmula general,



siendo por lo menos dos de los substituyentes R₁, R₂, R₄ y R₅ los grupos $\begin{matrix} R' \\ | \\ -CH \\ | \\ R'' \end{matrix}$ y los substituyentes restantes



y R₃ y R₆ hidrógeno o halógeno, R' y R'' un grupo n-al
quílico y R'' también oxígeno, o mezclas de estos com
puestos con los de fórmula general, siendo R₁ grupos



5.

2ª.- Procedimiento para la prepara-
ción de polvos de moldeo autoextintores"; tal y co
mo queda sustancialmente descrito en la presente Me-
moria.

10.

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

Madrid, **9 JUL 1968**
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG,

J. GOMEZ ACERO Y MODEY
p. p. Firmados A. GARCIA BRAVO