

329281



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23 768

Memoria Descriptiva

sobre:

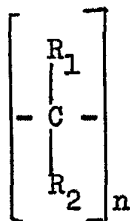
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLVOS DE
MOLDEO AUTOEXTINTORES".

.....

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

.....

La presente invención se refiere a compues-
tos de moldeo para la fabricación de cuerpos moldea-
dos autoextintores, que contienen un polímero de es-
tireno, un compuesto orgánico del bromo y un polímero
5. de la fórmula general



5. en la que R_1 significa un radical fenilo eventualmente substituído, R_2 puede representar un radical alquilo, alcoxi, acilo, benzoiloxi, un radical fenilo eventualmente substituído, un radical fenoxi o un radical benzoxi, y n puede ser 3 o un número entero superior a 3.
- 10.

Es conocido el empleo de sustancias halogenadas como agentes ignífugos para polímeros termoplásticos autoextintores. Para lograr un efecto ignífugo satisfactorio, es preciso añadir a los polímeros cantidades relativamente importantes de sustancias halogenadas, las cuales influyen, sin embargo, desfavorablemente muchas propiedades de los polímeros. Asimismo es de conocimiento general el hecho de que determinadas adiciones aumentan la acción ignífuga de los compuestos halogenados, de forma que, en el caso de utilizarlas, gasta una cantidad considerablemente menor de estos últimos para lograr un efecto ignífugo satisfactorio. Entre las adiciones capaces de mejorar la acción retardadora de la combustión de 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

15.

20.

25.

30.



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 autoextintora en el caso de almacenarse durante un periodo prolongado. En los plásticos que contienen estos peróxidos, se observa además un empeoramiento paulatino de las propiedades mecánicas debido a la degradación de las cadenas del polímero.

La presente invención se refiere a compuestos de moldeo para la fabricación de cuerpos moldeados autoextintores, que contienen un polímero de estireno, un compuesto orgánico del bromo y, además, un 0,01 hasta 5 % en peso, respecto a la masa plástica entera, de un polímero de la fórmula general

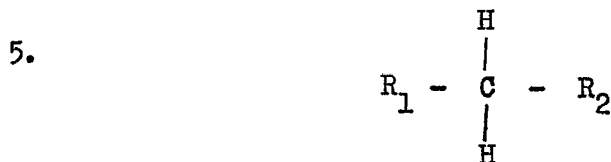


en la que R_1 significa un radical fenilo eventualmente sustituido, R_2 puede representar un radical alquilo, alcoxi, acilo, benzoiloxi, un radical fenilo eventualmente sustituido, un radical fenoxi, o benzoxi, y n puede ser 3 o un número entero superior a 3.

Los polímeros de la fórmula general indicada aumentan la acción de los agentes ignífugos bromados, por lo que en el texto que sigue, se los denomina simplemente polímeros de efecto sinérgico o agentes sinérgicos.



Los polímeros pueden obtenerse, por ejemplo por medio de reacciones de polirecombinación, a partir de compuestos de la fórmula general.



tales como se describen en las obras de V.V. Korshak y col., publicadas en "Polymer Science U.S.S.R.", tomo 1 (1960), páginas 341-350, y tomo 3 (1962), páginas 925-935. En esta fórmula, R_1 y R_2 tienen el significado arriba indicado.

10.

Entre los compuestos apropiados para la fabricación de los polímeros de efecto sinérgico, figuran por ejemplo el etilbenzol, el difenilmetano, el bencilbenzoato o la metilbencilcetona, el éter dibencílico, el éter fenilbencílico, el éter metilbencílico.

15.

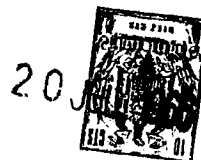
Los polímeros empleados pueden ser lineales, con la consiguiente solubilidad y fusibilidad, o presentarse en estado reticulado, siendo conveniente utilizar los polímeros reticulados e insolubles en forma de un polvo fino.

20.

Por polímeros de estireno se entienden, en el sentido de la presente invención, el poliestireno y los copolímeros del estireno que contienen por lo menos un 50% en peso de estireno incorporado por polimerización. Entran en consideración como componentes de copolimerización por ejemplo el alfa-metil-estireno, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de car-

25.

30.



bono, ésteres fumáricos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono,vinilpiridina, compuestos N-vinílicos, por ejemplo N-vinilcarbazol, butadieno o también pequeñas cantidades, por ejemplo un 0,001 hasta 1,0, preferentemente un 0,01 hasta 0,1 % en peso de divinilbenzol.

5. Los compuestos de moldeo destinados a la fabricación de cuerpos moldeados autoextintores pueden contener además los polímeros de estireno llamados resistentes al choque. Pertenecen a este grupo de polímeros de estireno por ejemplo las mezclas obtenidas por polimerización de estireno, eventualmente junto con otros monómeros, en presencia de polímeros de partículas finas y con propiedades semejantes al caucho. Estos polímeros pueden obtenerse también mezclando copolímeros de estireno y nitrilo acrílico con polímeros de butadieno o éster acrílico.

10. Es preciso que los compuestos orgánicos del bromo contengan 4 átomos de carbono como mínimo, y más de un 40 % en bromo. Entre los compuestos orgánicos del bromo son indicados por ejemplo el tetrabromobutano, el dibromoetilbenzol, el hexabromobenzol, los ésteres o acetales del dibromopropanol, por ejemplo 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 natural o sintético bromado. Se emplea tanta cantidad de



5. compuestos bromados que el contenido en bromo de los com
puestos de moldeo ascienda al 0,1 % en peso como mínimo.
En la mayoría de los casos, no es necesario que los mate-
riales plásticos contengan más de un 5 % en peso de bro-
mo, estando el contenido de este en las masas plásticas
comprendido preferentemente entre 0,5 y 3% en peso.

10. La masa plástica debe contener además un 0,01
hasta 5 % en peso, preferentemente un 0,02 hasta 2 % en
peso, respecto al polímero, de uno o varios polímeros de
efecto sinérgico.

15. Entre los demás componentes que pueden estar
contenidos en los compuestos de moldeo, figuran por ejem-
plo las cargas, los pigmentos colorantes, lubricantes,
plastificantes, antiestáticos, productos protectores con
tra el envejecimiento, estabilizadores o compuestos acti
vadores de la formación de espuma.

20. Los compuestos de moldeo pueden presentarse en
forma de partículas finas, por ejemplo perlas, granula-
dos cilíndricos o pedazos, tales como se obtienen al
moler polímeros en bloques. El diámetro de las partícu-
las está convenientemente comprendido entre 0,1 y 6 mm
preferentemente entre aproximadamente 0,4 y 3 mm.

25. Las masas plásticas pueden transformarse, por
ejemplo por inyección o extrusión, en cuerpos moldeados
o perfiles autoextintores. Gracias a su contenido rela-
tivamente reducido en compuestos orgánicos de halógeno,
los compuestos de moldeo conforme a la presente inven-
ción tienen puntos de reblandecimiento que se diferen-
cian poco de los polímeros contenidos en ellos.

30. Son de especial interés los compuestos de mol-



5. deo apropiados para la fabricación de objetos expandidos autoextintores, los cuales contienen un agente de expansión, además de los polímeros de estireno, los compuestos orgánicos del bromo y los polímeros de efecto sinérgico.

10. En cuanto a los agentes de expansión contenidos en las masas plásticas, se trata convenientemente de compuestos orgánicos líquidos o gaseosos los cuales no disuelvan el polímero y cuyo punto de ebullición sea 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 cloruro metílico, el diclorodifluórometano o el 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en que los compuestos de moldeo contengan mezclas de los citados agentes de expansión, siendo en todo caso ventajoso que el contenido en éstos esté comprendido entre un 3 y un 10 % en peso, respecto al polímero de estireno.

20. A partir de estos materiales plásticos expansibles se obtienen por ejemplo los artículos expandidos autoextintores calentando las finas partículas de las masas citadas, en moldes permeables a gases, a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento de los polímeros contenidos en las masas, de forma que las partículas se expandan y se aglomeren luego formando cuerpos moldeados compactos. Con ayuda de extrusionadoras, estos materiales plásticos expansibles pueden transformarse también en hojas expandidas.

- Para fabricar láminas continuas u hojas auto-extintoras de estructura celular, se puede mezclar los diversos componentes de las masas plásticas junto con un agente de expansión, siendo en este caso ventajoso realizar el mezclado en un dispositivo mezclador de funcionamiento continuo, por ejemplo una extrusionadora. 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 constituida por el material termoplástico y el agente de expansión.
- Las mezclas se expulsan a una zona de más baja presión, 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 conveniente expulsar las mezclas a una zona mantenida a presión normal, aunque hay también casos en que puede ser ventajoso mantener la presión en esta zona debajo de la atmosférica.
- Los compuestos de moldeo de la presente inven-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- ción se obtienen mezclando los polímeros sinérgicos con los compuestos orgánicos del bromo o, por separado y sucesivamente, con el polímero de estireno y eventualmente los demás componentes previstos. Pueden incorporarse al plástico por ejemplo por medio de mezcladores de rodillos, extrusoras o amasadoras. En muchos casos, pueden añadirse ya a los monómeros antes de comenzar la polimerización de los mismos, siendo igualmente posible añadir los polímeros, junto con el compuesto bromado, a una disolución del plástico y evaporar a continuación el disolvente, método utilizado por ejemplo en el caso de fabricar películas coladas.
- 5.
- 10.

Una ventaja especial reside en el hecho de que los polímeros de efecto sinérgico no perturban la polimerización del estireno, gracias a lo cual no hay inconveniente en polimerizar los monómeros en presencia de estos polímeros y asimismo de los compuestos orgánicos del bromo, para obtener los compuestos de moldeo de la presente invención. De esta manera se logra una repartición homogénea excelente de los agentes ignífugos y de los polímeros de efecto sinérgico en la masa plástica. Otra ventaja consiste en que, en contraposición a otras substancias aumentadoras del efecto ignífugo de los compuestos orgánicos del bromo, el manejo de los polímeros sinérgicos 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 autoextinción no se pierde ni durante un almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas.

15.

20.

25.

30. El examen de la propiedad de autoextinción de



Los cuerpos moldeados obtenidos a partir de las masas plásticas conforme a la presente invención, 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 cm, el ensayo de masas expandidas, con cuerpos de las dimensiones 0,5 x 15 x 40 cm, los cuales se mantienen durante cinco segundos en una llama luminosa de gas (altura de la llama: 40 mm), que se aparte luego con movimiento suave. El tiempo que tarda el cuerpo moldeado en apagarse - después de apartado de la llama - se considera como medida de su ininflamabilidad. Los cuerpos de moldeo insuficientemente ininflamables o "no difícilmente inflamables" se queman completamente después de retirados de la llama.

Las partes indicadas en el siguiente ejemplo son partes en peso, los tantos por ciento, porcentajes en peso.

EJEMPLO 1:

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 de un determinado agente sinérgico. 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. El pentano permanece en la mezcla en forma homogéneamente distribuida. La hoja así 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 ex-



pandido obtenidas se determina según el método arriba indicado. Se obtienen los siguientes resultados:

Polímero de estireno	Compuesto orgánico de bromo (% en peso)	Agente sinérgico		Tiempo de autoextinción (en seg)
		Tipo	% en peso	
Poliestireno	Hexabromociclododecano	-	-	11,0
	1,0	-	-	9,0
"	1,0	Difenil metano	0,1	2,7
	1,0	polímero	0,5	2,4
"	1,25	Etilbenzol	0,1	3,5
	1,25	polímero	0,5	1,7
"	2,3-tris-(dibromopropil)-fosfato	-	-	>20
	1,0	Etilbenzol	0,5	8,0
Copolímero de 75% en peso de estireno 25% en peso de acrilonitrilo	Hecabromociclododecano	-	-	12,0
	1,0	Difenilmetano polímero	0,5	3,2

- 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 modificacio-

20 JUN 1965

nes 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 el número B 82 939 de 21 de julio de 1965, 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 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 a un 5% en peso, respecto a la masa plástica, de un polímero de fórmula general.



en la que R₁ significa un radical fenilo eventualmente sustituido, R₂ puede representar un radical alquilo, alcoxi, acilo benzoiloxi, un radical fenilo eventualmente sustituido, un radical fenoxi o un radical benzoxi, y n puede ser 3 o un número entero superior a 3.

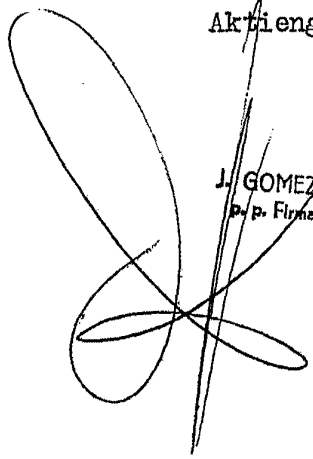
2ª.- "Procedimiento para la preparación de polvos de moldeo autoextintores" , tal y como queda substancialmente descrita la presente memoria.

30.



Esta memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUL. 1966
Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft.



J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz