

338824

PATENTE DE INVENCION
=====

Your ref. 567 B 135.

338824



18 ABR. 1901

C09K 3/28, C01B 17/02, C09D 5/18, B 27K 3/52
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para producir azufre ininflamable"

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en 16, cours Albert 1er,
Paris 8, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para hacer el azufre ininflamable o autoextinguible y abarcar igualmente las composiciones de azufre que se hacen insensibles al fuego por medio de dicho procedimiento.

5.

338824

-2-



Ya se conoce añadir al azufre diversos agentes ignífugos, tales como por ejemplo, los ésteres orgánicos del ácido fosfórico el hexacloroetano, los clorodifenilos, etc.. Sin embargo, el azufre, tratado por estos medios conocidos, deja bastante que desear desde el punto de vista de su comportamiento a la llama; para obtener un resultado aceptable, se precisa, por regla general, hasta el 25% en peso, o más, de ignífugante; pero entonces, se ven comprometidas otras propiedades, tales, como por ejemplo, la plasticidad.

El presente invento aporta un perfeccionamiento importante en este aspecto; permite dicho perfeccionamiento, hacer el azufre ininflamable o autoextinguible a la vez que permite la posibilidad de obtener una masa de plasticidad deseada. Con arreglo al presente invento, se pueden preparar masas de azufre que respondan bien a las exigencias de diversas ramas de su empleo, especialmente la construcción o edificación. Otra ventaja del presente invento es poder elegir sustancias ignífugas entre varios productos que permitan así utilizar el que ó los que sean más convenientes para el empleo de que se trate.

El invento ha surgido de la comprobación completamente insospechada y sorprendente de que la adición de ciertos productos, inflamables por sí, juntamente con algunos otros, puede dar lugar a una ignifugación muy eficaz del azufre. Así, pues, en particular, siendo ya conocida la adición de estireno, nadie hasta ahora, se ha dado cuenta de que este

338824

-3-



hidrocarburo inflamable podía precisamente ignificar el azufre, mediante una especie de efecto sinérgico con otros coadyuvantes.

5. El nuevo procedimiento según la invención consiste en incorporar al azufre un aril-vinilo o/y un alcanomercaptano juntamente con uno u otros diferentes compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos que generan muy poco vapor en las condiciones ambientales de temperatura y de presión.
10. Por consiguiente, la composición según el invento está constituida por azufre que contiene, por lo menos, un compuesto de cada uno de los tipos siguientes:
15. "A" - Un aril-vinilo tal como especialmente el estireno y/o un alcanomercaptano en el que un representante particularmente eficaz es el dipenteno-dimercaptano, y
20. "B" - Un compuesto de reducida tensión de vapor, que puede ser un ácido orgánico, un éster un hidrocarburo, especialmente aromático, de preferencia halogenado, un hidrocarburo parafínico halogenado u otros compuestos que, unidos a uno o varios productos "A", retarde o suprima
25. la ignición del azufre.
30. Por otra parte, el compuesto o los compuestos "B" pueden ser más o menos ininflamables de por sí, cuando se ensayan separadamente del azufre

338824

-4-



y del compuesto "A". Además, debe hacerse observar que ciertos compuestos que podrían considerarse estructuralmente como similares a las sustancias "B", no dan el resultado requerido.

5. Entre otras ventajas de la nueva composición, figura la de la ausencia de todo mineral ignífugo; en efecto, aditivos clásicos, tales como fosfato, bicarbonato, sulfato de cloruro de amonio, fosfato o bicarbonato de sodio, cloruro o sulfato de magnesio, o bien óxido de antimonio no son convenientes para el azufre y se corre el riesgo de perjudicar ciertas aplicaciones del mismo, particularmente en las masas plásticas.
- 10.

15. Los compuestos "B" según el presente invento son de dos clases; los unos "B₁" proporcionan en combinación con "A" la ignición del azufre según el criterio de la norma ASTM-D-635-56-T; los otros "B₂", hacen el azufre autoextinguible, es decir, no impiden su inflamación, pero evitan la propagación de la combustión, extinguiéndose la llama de azufre de por sí muy rápidamente.
- 20.

25. Ejemplos no limitativos de los compuestos "B₁", son: el ácido maleico; maleatos, tales como los de monobutilo o de dioctilo; ftalatos, en particular el de butilo normal; los ésteres vinílicos del ácido versático 10, es decir, ácido trialcohilacético $(R_1R_2R_3)C-COOH$, en los que R_1 , R_2 y R_3 son alcoholos que pueden ser metilos, etilos, propilos u otros, o aún más pesados, por ejemplo, octilos, nonilos, decilos, etc. teniendo los ésteres la fór-
- 30.

338824

3 ABR 1951



-5-

mula general $(R_1R_2R_3)C-COOCH=CH_2$; fumaratos, entre otros el de dibutilo; ftalato de diisodecilo; halógeno-estirenos en particular el beta-bromoestireno; ésteres aromáticos del ácido fosfórico, tales como fosfato de trifenilo o de tricresilo; parafinas cloradas, como por ejemplo, las que se expenden en el comercio bajo la marca de fábrica "CHLOROWAX 70S".

5. En cuanto a los compuestos "B2" pueden elegirse entre los siguientes, que se enumeran solamente a título de ejemplos no limitativos: maleatos de dibutilo y de diiso-octilo, ácido fumárico, anhídrido ftálico, tolueno, xileno, fosfato de tributilo, para-diclorobenceno, tricloro- α, α, α -tolueno, compuestos fenílico y naftílico halogenados, tales como los "HALOWAX 1 000" o los "AROCHLOR 1221" del comercio.

10. No siendo limitativas las enumeraciones que preceden, cualquier especialista en la materia encontrará fácilmente otros compuestos similares que se clasifiquen en la clase "B1" o "B2". En efecto, es fácil hallar tales compuestos inspirándose en los ejemplos antes indicados.

15. Las proporciones de los coadyuvantes, según la invención, pueden variar en límites muy amplios, pero las cantidades óptimas se determinan con facilidad, en cada caso particular, mediante un ensayo según la norma ASTM indicada anteriormente. De un modo general, las proporciones son, por regla general, de 1 a 15 partes de "B1" y de 3 a 15 partes de "B2" para cada 100 partes de azufre (en

20.
25.
30.

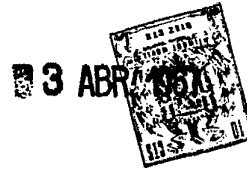
338824

-6-



- peso). Pueden emplearse eventualmente proporciones más importantes, pero es preferible que la composición contenga por lo menos un 75% en peso de azufre. Por regla general, se obtiene resultados muy satisfactorios con proporciones del orden de 1 a 5 partes de cada uno de los coadyuvantes para cada 100 partes de azufre.
- 5.
- Las composiciones según el invento pueden prepararse por cualquier medio apropiado que permita asegurar la distribución uniforme de los compuestos "B1" y "B2" en el azufre. Por ejemplo, los coadyuvantes pueden mezclarse con el azufre elemental pulverulento y calentarse la mezcla resultante por encima del punto de fusión del azufre. También se puede hacer fundir primero el azufre, usualmente a una temperatura de 120 a 160°C o hasta más alta e incorporarle después los coadyuvantes tomados separadamente o juntos. La preparación puede efectuarse bajo presión atmosférica o bien a una presión más elevada, según la naturaleza de los coadyuvantes.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En el caso del estireno, es por regla general preferible, emplear un recipiente cerrado, mientras que con el mercaptano, la operación puede efectuarse en una cuba abierta.
- Cuando las propiedades de la composición de azufre deban modificarse en vista de ciertas aplicaciones, siempre se pueden añadir otras substancias auxiliares. Así pues, uno o varios plastificantes pueden introducirse en el azufre; en ciertos casos, estos agentes pueden también mejorar las

338824



-7-

propiedades ignífugas de la composición.

5. Un plastificante cuyo empleo es particularmente recomendable, es el polisulfuro alifático que contiene grupos éter, cuya molécula comprende una sucesión de grupos $-S_xCH_2CH_2OCH_2CH_2S_x-$; tal producto en el cual x es igual a 4, se expenden en el comercio bajo la denominación LP-3. También pueden incorporarse cargas tales como fibras de vidrio o de amianto u otros agregados minerales, independiente o juntamente con los plastificantes.
10. El invento vá ilustrado, no de un modo limitativo, en los ejemplos siguientes. En estos ejemplos, la determinación de la inflamabilidad se efectúa según la norma precitada ASTM-S-635-56-T.
15. El ensayo según esta norma, se efectúa sobre una varilla de dimensiones 127 x 12,7 x 3,2 mm. de la composición de que se trate; la varilla se mantiene horizontalmente a 9,5 mm. por encima de una rejilla metálica de mallas de 0,84 mm de abertura. Para que una materia pueda ser clasificada como ininflamable, su llama debe extinguirse de por sí antes de avanzar 25,4 mm a lo largo de la varilla, después de dos exposiciones, de 30 segundos cada una, a la llama de 25,4 mm. de un quemador Bunsen. La materia se clasifica autoextinguible cuando se produce la extinción espontánea antes que la llama avance 102,5 mm a lo largo de la varilla.
- 20.
- 25.

EJEMPLOS 1 a 11 -

30. En esta serie de ensayos se mezclaron 100 g de azufre fundido con 3 g de estireno (com-

338824



puesto "A") y 3 g de un compuesto "B1" cuya naturaleza se indica en la lista que se da más adelante.

Unas varillas de la composición así obtenida, se sometieron a los ensayos según la norma ASTM antedicha.

5.

En ninguno de los 11 casos la muestra continuó quemándose cuando se alejaba la llama del bunsen; del mismo modo, el azufre fundido, que caía sobre la rejilla, o atravesaba esta última, no se quemaba. Por el contrario, la combustión continuaba sobre una muestra de azufre solo, no tratado, sometido al ensayo de la misma norma, a título de testigo.

10.

Se puede pues conseguir la ininflamabilidad de las once composiciones tratadas.

15.

En estos ejemplos, los compuestos "B" ensayados que eran del tipo "B1" y que proporcionaron la ininflamabilidad fueron particularmente: en el ejemplo

20.

- nº 1 ácido maleico
- 2 ftalato de dibutilo normal
- 3 éster vinílico de ácido
(R₁R₂R₃)C-COOH

25.

- 4 ftalato de di-isodecilo
- 5 fumarato de dibutilo
- 6 maleato de monobutilo
- 7 maleato de dioctilo
- 8 parafina clorada ("chlorowax 70S")

30.

- 9 bromo-3-estireno

3388243

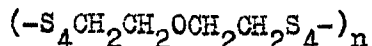


10 fosfato tricresílico

11 fosfato trifenílico

EJEMPLOS 12 y 13 -

Las composiciones se prepararon igual que en los ejemplos precedentes, con, además, 3 g de polisulfuro alifático del tipo



siendo "B1":

paradichlorobenceno en el ejemplo 12

10. parafina clorada ("chlorowax 70S") " " 13

Se ha comprobado la ininflamabilidad de los productos obtenidos.

EJEMPLOS 14 y 15 -

Se prepararon composiciones más ricas en coadyuvantes, mezclando:

100 g de azufre

10 g de estireno

10 g de compuesto "B1"

"B1" era:

20. paradichlorobenceno en el ejemplo 14

ftalato de di-isodecilo . " " 15

El ensayo según la norma aplicada en los ejemplos precedentes ha evidenciado que las composiciones obtenidas eran ininflamables.

25. EJEMPLO 16 -

La composición comprendía para 100 g de azufre, 15 g de estireno y 3 g de maleato de dioctilo, Se comprobó que la misma era igualmente ininflamable.

338824



EJEMPLOS 17(a) a (c) -

Con relación a los ejemplos precedentes, se cambió la naturaleza del coadyuvante "B" (ejemplo -a-) o las proporciones de los aditivos (-b- y -c-) para 100 g de azufre:

- 5. (a) - 3g de estireno y 3g de maleato de di-isooctilo ("B2")
- (b) - 1g " y 1g de ftalato de di-isodecilo ("B1")
- 10. (c) - 4g " 2g de paradiclorobenceno ("B1");

Los ensayos han demostrado que las composiciones (a), (b) y (c) eran autoextinguibles y no ininflamables como las de los ejemplos 1 a 16.

15. EJEMPLOS 18 a 21 -

El componente "A" es en este caso dipenteno-dimercaptano (o ditiol-2,9-para-mentano) en lugar de estireno. Las composiciones contienen cada una:

- 100 g de azufre
- 20. 3 g de dipenteno-dimercaptano y
- 3 g de compuesto "B"

que es:

- en el ejemplo
- nº 18 maleato de dioctilo
- 25. 19 fosfato tricresílico
- 20 ftalato de di-isodecilo
- 21 parafina clorada

Las 4 composiciones han demostrado ser ininflamables.

338824

-11-



EJEMPLOS 22 a 24-

Como en los ejemplos 18 a 21, el coad-
yuvante "A" es el dipenteno-dimercaptano, pero se
hace variar su proporción. Para 100 g de azufre se
utilizan:

5.

nº	"A"	"B"
22	15g de dipenteno-dimercaptano	3 g de maleato de dioctilo
23	4g " "	2g de maleato de dioctilo
24	3g " "	+ 3g de polisulfuro (-S ₄ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ S ₄ -) _n

10.

En los tres casos se ha comprobado la
ininflamabilidad.

15.

EJEMPLO 25 -

La composición del ejemplo 21 que conte-
nia para cada 100 g de azufre, 3 g de dipenteno-
dimercaptano y 3 g de parafina clorada ("chlorowax
S70") se sometió a ensayos según la norma ASTM
E84-61 (Underwriters' Laboratories Standard 723).

20.

Con este objeto, se ha impregnado un panel de cemento-
amianto de 6,3 mm de espesor. Se ha obtenido una pro-
pagación de llama de 12,5, lo cual está muy por de-
bajo del límite superior de 25 aceptado generalmente
para materiales no combustibles, para las exigencias
de la construcción.

25.

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

30.

338824

-12-



- 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 Norteamérica de fecha 4 de abril de 1966 acogándose, 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: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR AZUFRE ININFLAMABLE"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para producir azufre ininflamable, ó autoextinguible, caracterizado porque se añaden al azufre coadyuvantes de dos tipos:
10. por una parte, por lo menos, un aril-vinilo y/o alcano-mercapto y por otra parte, por lo menos, un compuesto alifático o aromático que genera poco vapor en las condiciones de temperatura y de presión ambientales.
15. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el aril-vinilo es el estireno.
20. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el alcano-mercaptano es el dipenteno-mercaptano.
25. 4ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque los compuestos alifáticos son ácidos o ésteres, en particular, fumáricos maleicos o trialcohol-acéticos.
30. 5ª - Procedimiento, según las reivindi-

338824



1967

caciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque los compuestos alifáticos son hidrocarburos parafínicos halogenados particularmente, parafinas cloradas.

5. 6ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque los compuestos aromáticos son anhídridos ácidos o ésteres, en particular ftálicos.

10. 7ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3 caracterizado porque los citados compuestos son fosfatos triarílicos o trialcohólicos.

8ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque los compuestos aromáticos son derivados u homólogos del benceno o del naftaleno, eventualmente halogenados.

15. 9ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la proporción de cada uno de los dos tipos de coadyuvantes es de 1 a 15 partes en peso para 100 partes de azufre.

20. 10ª - Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los coadyuvantes se mezclan íntimamente con azufre fundido o bien con azufre pulverulento que después se somete a la fusión y se homogeniza.

25. 11ª - Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la composición comprende una parte mayor de azufre, al que se mezcla uniformemente por lo menos un primer coadyuvante constituido por un aril-vinilo y/o un alcano-mercaptano y por lo menos un segundo coadyuvante orgánico, alifático o aromático de reduci-
- 30.

338824



-14-

da tensión de vapor que, en unión con el primero impide la combustión del azufre.

5. 12ª - Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque el primer coadyuvante es estireno y/o dipenteno-dimercaptano.

13ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque el segundo coadyuvante es un ácido alifático o un éster correspondiente en particular, maleico o fumárico.

10. 14ª - Procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque el segundo coadyuvante es un anhídrido, ácido o éster aromático, en particular ftálico.

15. 15ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque el segundo coadyuvante es un éster vínico de ácido trialcoholacético del tipo $(R_1R_2R_3)C-COOCH=CH_2$ en el cual R_1 , R_2 y R_3 son alcoholos.

20. 16ª - Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque el segundo coadyuvante es un hidrocarburo alifático o aromático, especialmente derivado u homólogo del benceno o del naftaleno, de preferencia halogenado.

25. 17ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque el segundo coadyuvante es un éster aromático del ácido fosfórico.

30. 18ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 11 a 17, caracterizado porque la proporción del coadyuvante o coadyuvantes del primer tipo

338824

3 ABR.



-15-

es de 1 a 15 partes en peso para 100 partes de azufre y de 1 a 15 partes del coadyuvante o de los coadyuvantes del segundo tipo.

5. 19ª - Procedimiento, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque siendo el primer coadyuvante estireno o dipenteno-dimercaptano, el segundo es ácido maleico o fumárico, anhídrido ftálico, un maleato fumarato o ftalato de alcoholes que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, es decir, butílicos o dodecílicos o bien un fosfato triarílico o trialcohílico.

10. 20ª - Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque siendo el primer coadyuvante estireno o dipenteno-dimercaptano, el segundo es un policlorobenceno, policlorotolueno, policloroparafina o sus similares.

15. 21ª - Procedimiento para producir azufre ininflamable, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

3 ABR. 1967

SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLES D'AQUITAINE,

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