

342208

PATENTE DE INVENCION

=====

O. Z. 24 304.

342208



23 JUN 1911

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE
MOLDEO TERMOPLASTICOS IGNIFUGADOS"

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

5. Es conocido el empleo de compuestos de halógenos, especialmente compuestos de bromo, como agentes ignífugos para polímeros termoplásticos. Para lograr un efecto ignífugo satisfactorio, es preciso añadir a los polímeros cantidades relativamente importantes de



342208

productos halogenados, las cuales tienen, sin embargo, el inconveniente de influir desfavorablemente en muchas propiedades de los polímeros.

- También es de conocimiento general el hecho de que con ayuda de determinados aditivos es posible aumentar la acción ignífuga de los compuestos del bromo, de forma que en el caso de utilizarlos, basta una cantidad considerablemente menor de estos últimos para conseguir la ignifugación deseada. Entre las adiciones capaces de mejorar la acción retardadora de la combustión de compuestos orgánicos del bromo figuran, por ejemplo, los peróxidos orgánicos, los cuales tienen, sin embargo, el inconveniente de que son tóxicos y se descomponen a veces en forma ligeramente explosiva. Tales peróxidos, al manejarlos personas con piel sensible, pueden producir una dermatosis en la piel. Requieren además medidas de seguridad costosas y complicadas para evitar las citadas explosiones. Los peróxidos poseen además la propiedad desagradable de desintegrarse lentamente incluso a la temperatura ambiente, de modo que los productos que los contienen, pierden su característica de difícil inflamabilidad en el transcurso de un almacenamiento prolongado.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Otro método conocido es el de emplear hidrocarburos clorados, junto con trióxido de antimonio, para ignifugar polímeros termoplásticos. En este caso, el inconveniente reside en las cantidades relativamente elevadas de trióxido de antimonio que es preciso utilizar y que empeoran las propiedades mecánicas de los polímeros. Además, en determinados procedimientos de polimeri-
- 25.
 - 30.



342208

zación, por ejemplo en la polimerización en suspensión, no es posible añadir este compuesto ya a los monómeros, puesto que no se reparte homogéneamente en el polímero.

- Además, ya ha sido propuesto emplear, para la obtención de cuerpos moldeados difícilmente inflamables, compuestos de plástico que, además de polímeros del estireno, contienen compuestos orgánicos del cloro y pequeñas cantidades de compuestos organometálicos de metales del sexto hasta el octavo grupo secundario del Sistema Periódico, como ferroceno, los correspondientes compuestos del cobalto o manganeso o ferrocarbonilo, cobaltocarbonilo, molibdenocarbonilo. Estos compuestos organo-metálicos actúan como agentes sinérgicos en los compuestos orgánicos del cloro, de modo que de estos últimos se necesitan cantidades mucho menores para ignifugar los polímeros del estireno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Sin embargo, también este último método tiene un inconveniente: los compuestos complejos de ferroceno o semejantes al ferroceno producen un cambio de color en las masas plásticas en que están contenidos. Además, el color de los plásticos cambia con el tiempo, porque bajo la acción del oxígeno del aire, dichos compuestos son oxidados y degradados.
- 20.

- Estos cambios de color son particularmente desagradables en el caso de compuestos plásticos coloreados, que pierden entonces paulatinamente su coloración original, por los motivos arriba expuestos.
- 25.

- Encontróse, sin embargo, que los compuestos de moldeo termoplásticos a base de un polímero de estireno y un agente ignífugo tienen propiedades particularmen-
- 30.



342208

te favorables si contienen, como agente ignífugo, un compuesto orgánico del bromo, un compuesto orgánico del cloro y un complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006).

5. Tienen características particularmente ventajosas los compuestos de moldeo termoplásticos con un contenido en bromo comprendido preferentemente entre un 0,05 y 1,0 % en peso, un contenido en cloro entre el 0,5 y 3,0 % en peso y un contenido en un complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006)
10. comprendido entre el 0,01 y 0,5 % en peso, respecto a los compuestos de moldeo.

15. Esta combinación sinérgica de agentes ignífugos permite operar con cantidades mucho menores de agentes ignífugos que en el caso de emplear, por ejemplo, sólo un compuesto de bromo o uno de cloro, junto con un colorante metálico. Ello ofrece la gran ventaja de que los compuestos de moldeo termoplásticos así ignifugados no se diferencian prácticamente en sus propiedades de elaboración y transformación de compuestos comparables
20. exentos de agentes ignífugos.

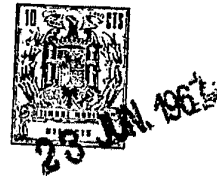
25. Como polímeros del estireno, son apropiados el poliestireno y los copolímeros del estireno con otros compuestos monómeros polimerizables, con tal que contengan por lo menos un 50 % en peso de estireno incorporado por polimerización. Como comonómeros, entran en consideración, por ejemplo: alfa-metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, como 2,4-dicloroestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácidos carboxílicos no saturados en posición alfa y beta de alcoholes con
- 30.



23 JUN 1954

342208

- 1 hasta 8 átomos de carbono, tales como los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico, fumaratos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, compuestos N-vinílicos, como N-vinilcarbazol, butadieno, o pequeñas cantidades de divinilbenceno.
- 5.
- Como compuestos orgánico del cloro se emplean compuestos de elevado punto de fusión y cuyo contenido en cloro esté comprendido entre el 40 y 75 % en peso, como son los compuestos de cloro de bajo peso molecular, por ejemplo hexaclorociclododecano, hexaclorociclo pentadieno, ácido hexaclorodimetilentetrahidroftálico, tetraclorobutirolactona, diacetato de tetraclorobutanol. Son particularmente apropiados los compuestos del cloro de alto peso molecular, con reducida o ninguna influencia sobre las propiedades de los polímeros del estireno, entre los cuales figuran, por ejemplo, el cloruro de polivinilo postclorado, con un contenido en cloro comprendido entre el 58 y 63 % en peso, y el poliisobutileno clorado que contiene entre aproximadamente un 40 y 50 % en peso de cloro. Otro grupo de compuestos muy adecuados son las parafinas cloradas con un 60 hasta 75 % en peso de cloro y entre por lo menos 18 y 40 átomos de carbono en las cadenas de carbono. En todo caso, conviene emplear compuestos clorados con un contenido elevado en cloro para poder mantener lo más reducida posible la cantidad de éstos en las masas plásticas. Los compuestos de cloro se añaden en cantidades tales que las masas plásticas contengan un contenido en cloro de por lo menos el 0,5 % en peso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En cuanto a los compuestos orgánicos del



342208

- bromo, son apropiados sobre todo aquellos cuyo contenido en bromo excede el 30 % en peso, por ejemplo: tetrabromobutano, dibromoetilbenceno, dibromopropanol, o ésteres o acetales del dibromopropanol, por ejemplo tris-(dibromopropil)-fosfato, además del éter pentabromodifenílico.
5. Son particularmente adecuados los compuestos orgánicos de 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,
10. hexabromociclododecano, octabromohexadecano, o caucho natural o sintético bromado. Conviene utilizar los compuestos orgánicos del bromo en cantidades tales que el contenido en bromo de las masas plásticas ascienda a un
15. 0,5 % en peso como mínimo.

- Son de especial interés los compuestos de plástico apropiados para ser transformados en objetos celulares coloreados difícilmente inflamables, los cuales contienen un agente de expansión, además de un polímero
20. del estireno, un compuesto orgánico del cloro, un compuesto orgánico del bromo y un colorante orgánico metálico. Por agente de expansión, se entienden hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones normales o hidrocarburos halogenados, los cuales no disuelven el plástico,
25. en cuyo respecto son apropiados, por ejemplo, el propano, el butano, pentano, hexano o diclorodifluormetano. Son igualmente indicadas algunas sustancias que, a determinadas temperaturas, desprenden materias gaseosas. Entre esta clase de sustancias figura, por ejemplo, el azo-
30. diisobutironitrilo.



- 7 -

342208

Las cantidades de agentes de expansión contenidas en las masas plásticas expansibles pueden estar comprendidas entre el 2 y 20 % en peso, respecto al polímero contenido en dichas masas plásticas.

5. A partir de los compuestos de plástico expansible así preparados se pueden obtener cuerpos moldeados celulares difícilmente inflamables en color, calentando partículas finas de dichas masas, 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 y se conglomeren formando cuerpos moldeados compactos. Los compuestos de plástico expansible de la presente invención pueden transformarse también en extrusionadoras en objetos moldeados celulares (por ejemplo hojas o películas de espuma plástica).
- 10.
- 15.

- Entre los demás componentes eventualmente presentes en los compuestos de plástico figuran, por ejemplo, rellenos, lubricantes, antiestáticos y plastificantes.
- 20.

- Las masas plásticas se obtienen mezclando los complejos de hierro de un colorante de nitrosonaftol, o conjuntamente con los compuestos orgánicos del cloro y del bromo o por separado y sucesivamente, con el polímero del estireno y eventualmente los demás componentes deseados. Estos complejos pueden incorporarse al material plástico, por ejemplo, por medio de mezcladores de rodillos, extrusionadoras o amasadoras. En muchos casos, ya pueden añadirse a los monómeros antes de comenzar la polimerización, siendo igualmente posible agregar el colorante me-
- 25.
- 30.



342208

tálico, junto con los compuestos del cloro y bromo, a una disolución del material plástico y eliminar a continuación el disolvente empleado, método utilizado por ejemplo en el caso de fabricar hojas o películas.

5. Dada por un lado la solubilidad de muchos colorantes orgánicos de complejos metálicos en estireno y por el otro, su insolubilidad en agua, conviene, en el caso especial de masas granuladas expansibles en color, de difícil inflamabilidad y que contienen un agente de expansión, convertir las mezclas de monómeros, agentes de expansión, compuestos de cloro y bromo y complejos de hierro de un colorante de nitrosonaftol, en suspensión acuosa, en masas granuladas coloreadas expansibles y difícilmente inflamables.
- 10.
15. La transformación de los compuestos de plástico en cuerpos moldeados o perfiles difícilmente inflamables puede llevarse a efecto, por ejemplo, por inyección o extrusión. Disueltos en disolventes orgánicos, las masas plásticas de la presente invención pueden emplearse también como lacas difícilmente inflamables, por ejemplo para madera o metales. Gracias a su contenido relativamente reducido en compuestos orgánicos de halógenos, los compuestos de moldeo objeto de la presente invención se diferencian, en cuanto a sus puntos de reblandecimiento, muy poco de los polímeros que contienen.
- 20.
25. Otra ventaja de los compuestos de moldeo de la presente invención reside en que no pierden su característica de difícil inflamabilidad durante un tiempo de almacenamiento prolongado y de que no cambian de color, de forma que se conserva su coloreación original.
- 30.

- 9 -
342208



La propiedad de difícil inflamabilidad de los compuestos de moldeo se examina de la siguiente manera:

5. Un cuerpo moldeado de estructura celular se mantiene durante 5 segundos en la llama no luminosa de un mechero Bunsen, de la cual es apartado a continuación con movimiento suave. El tiempo que tarda el cuerpo moldeado en apagarse - después de retirado de la llama - se considera como medida de su ininflamabilidad. Los
10. cuerpos moldeados insuficientemente ignífugados o sin ignífugar se queman completamente después de retirados de la llama.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

15. EJEMPLO 1 -

20. 100 partes de un polímero de estireno que contiene un 5 % en peso de pentano en forma finamente distribuida, y las cantidades abajo indicadas (véase la siguiente tabla) de compuestos de bromo, de cloro y un complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006) se mezclan íntimamente y se plastifican en una extrusionadora, a temperaturas de entre 100 y 150°C. La masa termoplástica formada se expulsa a través de una tobera de ranura ancha, en forma de hojas de
25. entre 0,2 y 0,5 cm de grueso. Estas hojas se expanden luego en vapor de agua de 100°C y se secan al vacío, a 50°C, durante 12 horas. El grado de difícil inflamabilidad de las hojas de plástico expandido así obtenidas se determina según el método de ensayo arriba descrito.



23 JUN 1951

342208

Complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006)	Hexabromo-ciclododecano	Parafina clorada (70% Cl)	Tiempo de autoextinción
%	%	%	seg.
0,1	0,5	1,75	0,5
0,1	0,1	2,0	1,8
0,05	0,25	2,0	1,0

En el caso de emplear sólo un compuesto de halógeno, se obtienen los siguientes resultados comparativos:

Complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006)	Hexabromo-ciclododecano	Parafina clorada (70% Cl)	Tiempo de autoextinción
%	%	%	seg.
0,1	0,5	-	>30 (arde)
0,1	1,5	-	10,0
0,1	-	2,0	>30 (arde)
0,1	-	7,5	>30 (arde)



- 11 -

342208

EJEMPLO 2 -

5. 100 partes de poliestireno, 1,75 partes de cloroparafina (70 % de cloro), 0,25 parte de hexabromociclododecano y 0,1 parte de un complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol (C.I. n° 10 006) y un 1 % de un formador de núcleos usual (silicato finamente dividido) se mezclan en una extrusionadora de doble husillo a temperaturas de entre 180 y 200°C. En la zona central de la extrusionadora, se añaden a esta mezcla 10 partes de cloruro de metilo. La masa expansible así obtenida se expulsa a través de una tobera de ranura ancha, en forma de una plancha de plástico expandido, cuya densidad asciende a 35 g/l.

10. 15. Algunas muestras de este material se almacenan durante 4 semanas, después de lo cual se someten al ensayo arriba descrito. El tiempo de autoextinción de las muestras ensayadas es inferior a 1 segundo.

N O T A

20. 25. 30. 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 23 de Junio de 1.966 n° B 87 683, acogiendo 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

10
23 JUN. 1967

- 12 -

342208

para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos ignifugados", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos ignifugados a base de un polímero de estireno, mediante adición de agentes ignífugos antes, durante o después de la polimerización de las materias de partida formadoras de los polímeros del estireno, caracterizado porque el polímero de estireno se mezcla con un 0,05 a un 1,0 % en peso de un compuesto orgánico del cloro, un 0,05 a un 1,0 % en peso de un compuesto orgánico del bromo y un 0,01 a un 0,5 % en peso de un complejo de hierro de un colorante de nitrosonaftol, referidos al compuesto de moldeo.

10. 2^a.- "Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos ignifugados", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

20.

Madrid,
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Firmado: F. Hernández

23 JUN. 1967