

9-10-972

377943

PATENTE DE INVENCIÓN	
SECCION TECNICA	No A 12 161-Sp.
COMUNICACION N.º C.	
CLASE <u>C.08</u>	
SUBCLASE <u>E</u>	

377943

Memoria Descriptiva

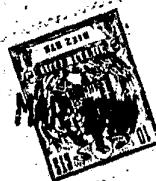
1970

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES
SINTETICOS ORGANICOS IGNIFUGOS.-

Solicitante FARBEFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Constituye el objeto de 125



1 presente invención un procedimiento para preparar
materiales sintéticos orgánicos, eventualmente presentes como plásticos celulares, a prueba de llamas.

5 Es conocido utilizar sustancias conteniendo
halógeno como agentes ignífugos para materiales sintéticos orgánicos,
particularmente para plásticos celulares. Para lograr un efecto ignífugo suficiente, es necesario agregar a los materiales sintéticos cantidades suficientes de sustancias conteniendo halógeno. Los agentes ignífugos conteniendo halógeno han de ser miscibles con los materiales sintéticos y también compatibles con ellos y no deben ejercer una influencia desventajosa en las propiedades mecánicas de los mismos. Una protección contra la inflamación puede ser lograda, por ejemplo, por mezclamiento de los materiales sintéticos con hidrocarburos de bajo peso molecular conteniendo halógeno. En esto, sin embargo,
10 existe el peligro de que el agente ignífugo con el tiempo emigra o sale por difusión y de que así se pierde el efecto retardador de combustión. Además, en la mayoría de los casos, las cantidades de hidrocarburos de bajo peso molecular conteniendo halógeno, requeridas para una protección contra la inflamación, afectan las propiedades mecánicas y, en las mezclas no son siempre suficientemente compatibles,
15
20

Por ello, no faltaron ensayos al objeto de emplear hidrocarburos halogenados de elevado peso molecular, tales como por ejemplo, cloruro de polivinilo o bromuro de polivinilo, para hacer incombustible los materiales sintéticos orgánicos. Los polimerizados
25 de cloruro o bromuro de vinilo de elevado peso molecular, sin embargo,

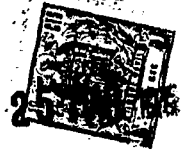
377943

1 tienen la desventaja de que a la temperatura ambiente tienen un estado
de agregación sólido. Su mezclamiento con los materiales sintéticos
o sus productos previos requieren elevadas fuerzas mecánicas. Ade-
más, el cloruro o bromuro de polivinilo, en las cantidades suficien-
5 tes para una protección contra la inflamación, aumenta considerable-
mente la viscosidad de las mezclas o bien produce una gelificación.
Debido a ello, en muchos casos, una elaboración ulterior llega a ser
difícil o hasta imposible. Además, el cloruro de polivinilo tiene la
gran desventaja de que es compatible tan solo limitadamente con mu-
10 chos productos orgánicos previos de materiales sintéticos; tales co-
mo monómeros olefínicos, poliisocianatos, por ejemplo, diisociana-
to de difenilmetano, y es hasta insoluble en otros productos previos
importantes de materiales sintéticos, tales como por ejemplo, polio-
les de poliéter. El cloruro de polivinilo muestra también una compati-
15 bilidad tan solo limitada con los materiales sintéticos usuales. Estas
desventajas conducen a que con cloruro de polivinilo, en muchos casos,
no puede lograrse una protección suficiente contra la inflamación.

Por ello, es sorprendente el hecho de que es-
ta dificultad puede ser subsanada y que pueden prepararse mezclas a
20 prueba de llama con excelente compatibilidad. Tales materiales sinté-
ticos orgánicos, presentes eventualmente como plásticos celulares,
a prueba de llama, tienen un contenido de una mezcla de
30 a 95 % en peso de materiales sintéticos orgánicos y
5 a 70 % en peso de copolimerizados conteniendo halógeno, de

25 I. 2 a 30% en peso de etileno y/o propileno, α -butileno

377943



1 o isobutileno,

II. 98 a 20 % en peso de una α -olefina' conteniendo halógeno
y eventualmente de

5 III. 0 a 40 % en peso de un monómero copolimerizable con-
teniendo grupos OH, así como

IV. 0 a 50% en peso de un telógeno conteniendo halógeno,
asciende la suma de los contenidos en % a 100 y siendo el contenido
de halógeno de los copolimerizados de 40-80% en peso y los pesos
moleculares de los copolimerizados de 300 a 3000, preferiblemente
10 de 300 a 1000.

Bajo materiales sintéticos orgánicos, que
eventualmente pueden estar presentes como plásticos celulares, se
entienden, a título de ejemplo:

A. Polimerizados de monómeros α -olefínicamente insaturados,

15 tales como poli- α -olefinas, por ejemplo, polietileno, polipro-
pileno, poliisobutileno, copolimerizados de etileno-propileno,

polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, homo- y copoli-
merizados del acetato de vinilo, tales como copolimerizado de

20 etileno-acetato de vinilo; poliestirenos, resinas de acrilonitri-
lo-butadieno-estireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, cloruro

de polivinilo, polifluor-elastómeros, etc., preferiblemente po-
lietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, copolimerizados

de etileno-propileno, resinas de butadieno-acrilonitro-estireno
y copolimerizados de acetato de vinilo.

25 B. Productos de poliadición y de policondensación, tales como

377943

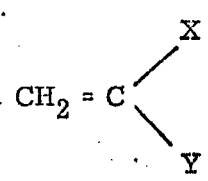


1 poliésteres, poliepóxidos, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianuratos, poliimidias, poliúreas, etc., preferiblemente poliepóxidos, poliuretanos, poliisocianuratos y poliésteres.

5 Los copolimerizados conteniendo halógeno (telómeros) constan de unidades copolimerizadas de

- I. 2 a 30% en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso de etileno y/o propileno, α -butileno o isobutileno,
- II. 98 a 20% en peso, preferiblemente 90 a 30% en peso de una α -olefina conteniendo halógeno, por ejemplo de la fórmula general

10



15

representando X hidrógeno, fluor, cloro o bromo, preferiblemente hidrógeno, cloro y bromo, e Y fluor, cloro o bromo, preferiblemente cloro y bromo, y

- III. 0 a 40% en peso, preferiblemente 0 a 30% en peso de un monómero conteniendo grupos OH, tales como alcohol alílico, hidroximetil-norborneno, dihidroximetil-norborneno, éster oxialquílico de ácido acrílico o metacrílico, éter alílico o vinílico de alcoholes polifuncionales, tales como éter monoalílico de trimetilolpropano o éter monoalílico de glicerina, éter monovinílico de glicerina, metilvinil-

20

25

377943



1
5
10
15
20
25

carbinol, éster oxialquílico de ácido maléico o fumárico; preferiblemente éter monoalílico de trimetilolpropano, éter mono alílico de glicerina, éter monovinílico de glicol e hidroximetil-norborneno. Los monómeros mencionados bajo III son empleados para el mejoramiento de la compatibilidad de los copolimerizados conteniendo halógeno con los materiales sintéticos.

IV. 0 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso de un telógeno conteniendo halógeno, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, tetracloroetileno, hexacloroetano, perclorobiciclopentadieno, tetracloruro de silicio, tricloroetanol, éter diclorodietílico, tetrabromometano, tribromometano, dibromometano, tribromoetanol, tetrabromociclooctano, hexabromociclododecano, monobromotriclorometano, diclorodifluormetano, monofluortriclorometano, preferiblemente tetracloruro de carbono, cloroformo, bromoformo y tetrabromometano.

La suma de los contenidos en % asciende a 100, el contenido de halógeno de los copolimerizados es de 40 a 80% en peso y los pesos moleculares de los copolimerizados (telómeros) son de 300 a 3000, preferiblemente de 300 a 1000.

Como agentes iniciadores para las telomerizaciones, entran en consideración peróxidos y compuestos azóicos que se descomponen en radicales, tales como por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de cumeno, peróxido

377943



1 de lauroilo, hidroperóxido de ter-butilo, peroctoato de ter-butilo, di-
nitrilo de ácido azodiisobutírico. Las temperaturas de polimerización
están entre aproximadamente 20° y 150°C.

5 Comprobaron ser particularmente eficaces los
siguientes agentes iniciadores, con los cuales la polimerización puede
ser realizada a temperaturas entre 20° y 60°C, a saber: peroxidi-
carbonato de dicitclohexilo, sulfonilperacetato de diisopropilo, perpi-
valato de ter-butilo y peróxido de 2, 6-diclorobenzoilo. Los iniciado-
res ultimamente mencionados tienen la ventaja ulterior de que dan co-
10 polímeros no descolorados.

Los copolimerizados conteniendo halógeno
(telómeros) pueden ser preparados por polimerización en solución, en
substancia o por precipitación, con la ayuda de iniciadores formado-
res de radicales, en presencia de compuestos reguladores del peso
15 molecular. Ejemplos para la preparación de tales copolimerizados
se encuentran en la parte experimental de esta memoria descriptiva,
respectivamente en la solicitud de patente alemana P 19 15 682, 2 o
en la Patente norte-americana No. 2, 440, 800.

Los copolimerizados descriptos conteniendo
20 halógeno (telómeros) son solubles en casi todos los productos previos
usuales de materiales sintéticos, por ejemplo en los monómeros ole-
fínicamente insaturados estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo,
acrilatos, butadieno, clorobutadieno, isopreno, en poliisocianatos,
poliepóxidos, poliésteres, y son compatibles con muchos polimeriza-
dos orgánicos, tales como polietileno, polipropileno, elastómeros a
25

377943



1 base de acrilatos, butadieno, isopreno, clorobutadieno, estireno y
acrilonitrilo, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliepóxidos,
poliuretanos, poliisocianuratos, compuestos de poliúrea, con tal suer-
5 te que pueden ser incorporados en cantidades suficientes para una
protección contra la inflamación, sin que sean afectadas desfavorable-
mente las propiedades mecánicas.

Los copolimerizados (telómeros) descritos,
además, a la temperatura ambiente, son líquidos hasta tenazmente
viscosos o a modo de vaselina y, por ello, pueden ser mezclados fa-
10 cilmente con los materiales sintéticos o sus productos previos. Tan-
to de por sí, como también en combinación con agentes ignífugos de
efecto sinérgico, disminuyen la inflamabilidad o impiden un ardi-
miento ulterior sin llama. A fin de que resulte una buena compatibili-
dad con materiales sintéticos orgánicos o sus productos previos y que
15 sea garantizado un efecto retardador de combustión suficiente, los co-
polimerizados han de tener un peso molecular de 300 a 3000, preferi-
blemente de 300 a 1000, a un contenido de halógeno de 40 a 80% en
peso. Copolimerizados de bajo contenido de halógeno, convenientemen-
te son clorados ulteriormente antes de su aplicación como agentes ig-
20 nífugos.

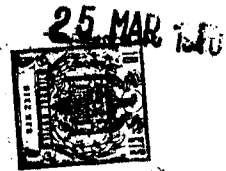
Preferiblemente se emplean polimerizados
que fueron preparados por telomerización de etileno y/o propileno,
isobutileno o α -butileno con cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno,
bromuro de vinilo o bromuro de vinilideno, en presencia de un teló-
25 geno conteniendo halógeno, pudiendo el telógeno actuar también como

377943



1 disolvente. El disolvente debe ser capaz de disolver tanto el monómero,
como también el polimerizado. La longitud de la cadena del polímero
y, por consiguiente el peso molecular puede ser regulado por el ajuste
de la temperatura y los aditivos reguladores. En la polimerización
5 pueden ocurrir reacciones de transferencia y de terminación de cadena
con el disolvente y los monómeros y los telógenos. Los copolimeriza-
dos pueden contener, por consiguiente, fracciones del disolvente o de los
aditivos reguladores en el principio y en el extremo de la cadena. Por
consiguiente, mediante el telógeno, pueden introducirse en el polime-
10 rizado grupos finales definidos mejoradores de la compatibilidad.
Así, por ejemplo, grupos finales de triclorometilo, introducidos por
vía del telógeno tetracloruro de carbono proporcionan una excelente
compatibilidad. Por telomerización en presencia de un telógeno contienien-
do bromo, pueden prepararse también en forma sencilla telógenos que
15 contienen bromo y que permiten lograr una protección particularmente
eficaz contra la inflamación. La ventaja de los descritos copolimeri-
zados de bajo peso molecular conteniendo halógeno, en comparación
con los ya conocidos aceites de parafina halogenados, por consiguien-
te, reside en que mediante la selección del telógeno y de un comonó-
20 mero conteniendo grupos OH, pueden ajustarse compatibilidades ópti-
mas y efectos retardadores de combustión también óptimos. Telóme-
ros con el comonomero éter monoalílico de trimetilolpropano de ín-
dice de OH de 100 y de un contenido de cloro de 44% en peso, son ho-
mogéneamente miscibles con por ejemplo, polioles de poliéteres,
25 mientras aceites de parafina clorados no lo son.

377943



1 o fosforoso con polioles, productos de adición de la trifenilfosfina
con halogenuros metálicos, al objeto indicado.

Pueden emplearse también derivados del anti-
monio, tales como óxidos de antimonio, trifenilantimonio, fósforo o
5 azufre elemental, substancias formadoras de radicales, tales como
peróxidos orgánicos, compuestos azóicos orgánicos, agentes agarra-
dores de radicales, tales como derivados de hidroquinona, sulfona-
midas, hidrazonas, disulfuros, quinonimidias.

En muchos casos, no hace falta la adición de
10 un agente ignífugo de efecto sinérgico, en vista de que, gracias a
la buena compatibilidad de los descriptos copolimerizados contien-
do halógeno, pueden incorporarse cantidades suficientes para una pro-
tección contra la inflamación.

Cloruro de polivinilo (PVC) ya es de por sí
15 resistente a la inflamación. Sin embargo, al agregarse plastificantes,
la resistencia a la inflamación puede perderse. Pero si se aplican,
como plastificantes, los descriptos copolimerizados conteniendo haló-
geno, aún en el caso de elevadas concentraciones del plastificante, se
obtiene PVC blando autoapagante. El PVC blando protegido contra la
20 inflamación, además de los usuales estabilizadores, lubricantes y
substancias de relleno, puede contener, por ejemplo, 10 a 45% en pe-
so de los descriptos telómeros conteniendo halógeno.

Para la producción de resinas de poliéster o
de poliepóxidos protegidas contra la inflamación, se mezclan los teló-
25 meros, antes del proceso de endurecimiento, con los compuestos de

377943



1 partida, por ejemplo con la mezcla de estireno monómero con poli-
ésteres del ácido maléico o de éteres diglicídicos del bisfenol A con
ácido metilhexahidroftálico y se la endurece, como habitualmente, con
los catalizadores usuales. A título de ejemplo, 20 a 30% en peso del
5 telómero conteniendo 58% en peso de cloro, bastan generalmente pa-
ra impedir que las resinas coladas endurecidas sigan ardiendo sin
llama ajena. Agentes ignífugos de efecto sinérgico, tales como por
ejemplo, el trióxido de antimonio, naturalmente pueden ser agrega-
dos para mejorar el efecto retardador de combustión.

10 Elastómeros con acabado a prueba de llama
son obtenidos de tal manera que los descriptos copolimerizados con-
juntamente con los usuales aditivos y agentes auxiliares de vulcaniza-
ción, antes de la vulcanización, son incorporados en los elastómeros
usuales, tales como caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, co-
15 polimerizados del butadieno con estireno o acrilonitrilo, poliisobu-
tileno, copolimerizados de etileno-propileno, poliacrilatos, polifluor-
elastómeros, copolimerizados de etileno-acetato de vinilo, por me-
dio de una amasadora de rodillos o de un mezclador interno.

20 Preferiblemente se aplican los descriptos
copolimerizados conteniendo halógeno para el mejoramiento de la re-
sistencia a la inflamación de los plásticos celulares. Estos copoli-
merizados pueden ser aplicados para dar un acabado con efecto re-
tardador de combustión a los plásticos celulares de poliestireno, res-
pectivamente copolimerizados de estireno, poliuretanos, poliúreas,
25 poliisocianuratos, poliimidas.

377943



1

Para la producción de plasticos celulares de poliestireno a prueba de inflamación, el copolimerizado conteniendo halógeno puede ser disuelto en el estireno monómero o en mezclas de estireno y poliestireno y subsiguientemente puede ser elaborado ulteriormente en un granulado hinchable.

5

10

Aquí se demuestra particularmente la ventaja frente al cloruro de polivinilo. El cloruro de polivinilo es soluble tan solo a un grado limitado y, antes de la polimerización de poliestireno, no puede ser agregado a los monómeros en la cantidad suficiente. Por otra parte, los descriptos copolimerizados conteniendo halógeno son homogéneamente miscibles con estireno monómero en cualquier proporción. El copolimerizado conteniendo halógeno puede ser agregado a continuación de la polimerización, al granulado de poliestireno e incorporado en éste, mediante rodillos, tornillos sin fin, mezcladoras o máquinas de extrusión. Con la aplicación de un agente esponjante, se obtienen poliestirenos hinchables protegidos contra la inflamación.

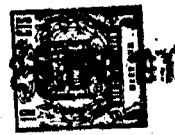
15

20

El efecto retardador de combustión, puede ser mejorado por adiciones de efecto sinérgico, tales como las arriba mencionadas. Los copolimerizados son aplicados, convenientemente en tales cantidades que los granulados hinchables de poliestireno contienen 1 a 20% de halógeno. En el caso de aplicarse telómeros con 20 a 50% en peso de bromo, ya un contenido de 5% en peso de bromo proporciona una protección contra la inflamación, particularmente con la adición simultánea de agentes ignífugos de efecto

25

377943



1 cibles con polioles de poliésteres y poliéteres a base de ácido adípi-
co, ácido tereftálico, con polioles, tales como propandiol, butandiol,
glicerina, trimetilolpropano o etilendiamina, amoníaco, pentaeritrita,
sorbita, sucrosa, almidón, respectivamente sus productos de des-
5 composición y óxido de etileno o de propileno.

 La buena compatibilidad de los descriptos co-
polimerizados conteniendo halógeno (telómeros) es sorprendente, ya
que parafinas cloradas o cloruros de polivinilo son tan solo a un gra-
do limitado solubles en o compatibles con los citados monómeros de
10 la producción de plásticos celulares. El cloruro de polivinilo de sus-
pensión corriente en el comercio se disuelve en diisocianato de di-
fenilmetano tan solo a aproximadamente un 10% y se precipita momen-
táneamente después de la adición de polioli. Si bien el cloruro de poli-
vinilo de suspensión es soluble en diisocianato de toluileno, sin em-
15 bargo, las soluciones se gelifican y no pueden ser elaboradas según
los procedimientos usuales en plásticos, celulares. Después de la
incorporación de polioles a base de poliéteres, el sistema se disgre-
ga. Por otra parte, los descriptos telómeros conteniendo halógeno
mezclados en cualquier proporción por ejemplo con 2, 4- o 2, 6-di-
20 isocianato de toluileno o con 4, 4' -diisocianato de difenilmetano, dán
mezclas colables a la temperatura ambiente, que no se disgregan des-
pués de la adición de polioli.

 Era de temer que los telómeros conteniendo
halógeno, después de la elaboración de las mezclas en plásticos celu-
lares, ejercerían una influencia plastificante y así afectarían desfavo-
25

377943

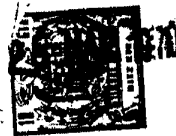
25 MAR 1954

1 rablemente las propiedades mecánicas y térmicas. Sorprendentemen-
te, hasta un contenido de 33% en peso de telómeros en plásticos celu-
lares fraguados a base de poliuretanos, poliisocianuratos, poliúreas
o poliimidas, no se observó ningún empeoramiento notable de las
5 propiedades mecánicas y térmicas. Esta constatación es de gran uti-
lidad, pues así cantidades de los descriptos telómeros conteniendo ha-
lógeno, suficientes para una protección contra la inflamación, pueden
ser incorporadas en los plásticos celulares, sin que éstos pierdan las
propiedades mecánicas.

10 Para lograr una protección suficiente contra
la inflamación, los telómeros conteniendo halógeno son agregados a
las preparaciones productoras de plásticos celulares en tales cantida-
des que el plástico celular acabado, en el caso de telómeros contienien-
do cloro, contiene aproximadamente 15 a 25% en peso de cloro, y en
15 el caso de telómeros conteniendo bromo, aproximadamente 3 a 15% en
peso de bromo. Empleándose agentes ignífugos de efecto sinérgico,
el contenido de halógeno puede bajarse. Bastan entonces 10 a 15% en
peso de cloro, respectivamente 2 a 10% en peso de bromo. Adiciones
sinérgicas preferidas son de hasta un 50% en peso, calculado sobre
20 el telómero, de fosfito de tricloroetilo, de éster de ácido dietil-di-
etanolaminometilfosfórico y de trióxido de antimonio.

Los plásticos celulares son producidos, según
métodos convencionales, a partir de polioles y poliisocianatos, con
la ayuda de emulsivos, estabilizadores, activadores y agentes espon-
25 jantes. Como agentes esponjantes pueden actuar tanto el agua, como

377943



1 también compuestos orgánicos de halógeno de bajo punto de ebullición,
tales como por ejemplo, trifluoromonoclorometano. Los telómeros con-
teniendo halógeno son mezclados, antes de la espumación, ya sea con
el poliisocianato o sea con el polioli. Son preferidos telómeros con un
5 contenido de cloro de 50 a 60% en peso, que fueron preparados por telo-
merización en presencia de tetracloruro de carbono, y telómeros del
índice de OH de 40 a 200, preparados por cotelomerización con éter
monoalílico de trimetilolpropano, así como tales telómeros que, ade-
más de cloro, contienen hasta 40% en peso de bromo.

10 En las siguientes instrucciones de prepara-
ción y en los ejemplos, los porcentajes siempre se refieren al peso,
salvo indicación contraria.

Preparación de los copolimerizados conteniendo
cloro (telómeros)

15 Copolimerizado 1

En un autoclave de una capacidad de 1,5 l,
bajo nitrógeno, se introducen 360 cm³ de tolueno, 200 g de etileno,
200 g de cloruro de vinilideno y 5 g de peróxido de di-ter-butilo. Se
calienta el contenido bajo agitación durante 12 horas a 130°C y subsi-
20 guientemente se lo libera, en el evaporador de rotación, del disolvente.
Después de la evaporación de capa delgada a 120°C y 1 mm Hg, que-
dan 180 g de un aceite con 58% en peso de cloro. El peso molecular
medio es de 1100, medido en dimetilformamida con un osmómetro de
membrana. El copolimerizado consta de unidades copolimerizadas de
25 80,5 % de cloruro de vinilideno y 19,5 % de etileno.

377943



1

Copolimerizado 2

5

10

En forma análoga al copolimerizado 1, en 360 cm³ de tolueno, se polimerizan 200 g de etileno, 175 g de cloruro de vinilo, 4 g de peróxido de di-ter-butilo y 2 g de dodecilmercaptano durante 12 horas a 120°C, y se elabora como se ha descrito bajo Copolimerizado 1. Se obtienen 190 g de un aceite del índice de viscosidad de 0,06 dl/g, medido a 25°C en ciclohexanona, y con un contenido de cloro de 40%. El peso molecular medio, medido según el método osmométrico, asciende a 750. El copolimerizado contiene 71,5% de cloruro de vinilo y 28,5 % de etileno en forma copolimerizada.

Para aumentar el contenido de cloro, el compuesto puede ser clorado ulteriormente, en solución en tetracloruro de carbono en presencia de 1% en peso de peróxido de benzoilo, hasta un contenido cloro de 60% en peso.

15

Copolimerizado 3

20

Se repite la preparación para la producción del copolimerizado 2, pero se agregan adicionalmente 30 g de hidroximetil-norborneno. Se obtiene un aceite del índice de OH de 27. Peso molecular 800. Contenido de cloro 45% en peso. El copolimerizado consta de unidades copolimerizadas de 80% de cloruro de vinilo, 6,3 % de hidroximetil-norborneno y 13,7 % de etileno.

Copolimerizado 4

25

Se repite la preparación para la producción del copolimerizado 2, con la adición de 20 g de metilvinilcarbinol. Se obtiene un aceite del índice de OH de 10 con 45% en peso de cloro.

377943



1 Peso molecular 650. El copolimerizado contiene incorporados 80, 3%
de cloruro de vinilo, 3% de metilvinilcarbinol y 16, 7% de etileno.

Copolimerizado 5

5 Se repite la preparación para la producción
del copolimerizado 2, con la adición de 20 g de aliloxipropanol. Se
obtienen también 190 g de un aceite del índice de OH de 10 y con un
contenido de cloro de 40, 4%. Peso molecular 600. El copolimeriza-
do contiene unidades copolimerizadas de 72% de cloruro de vinilo,
2, 6% de aliloxipropanol y 25, 4% de etileno.

10 Copolimerizado 6

 Se repite la preparación para la producción
del copolimerizado 2, con la adición de 30 g de éster oxipropílico de
ácido metacrílico. Se obtiene un aceite del índice de OH de 16 y con
un contenido de cloro de 52% en peso. Peso molecular 630. El copo-
15 limerizado contiene unidades copolimerizadas de 92, 5% de cloruro
de vinilo, 4% de éster oxipropílico de ácido metacrílico y 3, 5% de
etileno.

Copolimerizado 7

20 En un autoclave de una capacidad de 10 litros,
se introducen 3 l de tetracloruro de carbono, 1 kg de cloruro de vini-
lo y 16 g de peroxidicarbonato de ciclohexilo. A la temperatura am-
biente se inyecta etileno hasta una presión de 10 atmósferas y se ca-
lienta la mezcla de reacción a 50°C. Se mantiene la presión constan-
te a 24 atmósferas durante 12 horas. Subsiguientemente se remueve
25 el disolvente en el evaporador de rotación y el residuo es tratado en

577943

1 un evaporador de capa delgada a 120°C y 1 mm Hg. Se obtienen 1,542 g
de un aceite viscoso del peso molecular de 600 (medido en acetona en
el osmómetro de Mechrolab). El contenido de cloro asciende a 59%.
El copolimerizado contiene unidades copolimerizadas de 60% de clo-
5 ruro de vinilo, 14,3 % de etileno y 25,7 % de tetracloruro de carbono
como telógeno.

Copolimerizado 8

En un autoclave de una capacidad de 10 litros,
se polimerizan 2,5 l de tolueno, 500 g de tetrabromuro de carbono,
10 1 kg de cloruro de vinilo y 20 g de peroxicarbonato de ciclohexilo
bajo una presión de etileno de 22 atmósferas durante 12 horas a 50°C ,
y se elabora como se ha descrito bajo Copolimerizado 7. Se obtie-
nen 800 g de un aceite con un contenido de 47% en peso de bromo y
25,9% en peso de cloro. Peso molecular 690. El copolimerizado con-
15 tiene unidades polimerizadas de 46% de cloruro de vinilo, 6% de eti-
leno y 48% de tetrabromuro de carbono como telógeno.

Copolimerizado 9

En un autoclave de una capacidad de 3 litros,
bajo agitación y una presión de etileno de 25 atmósferas, se polime-
20 riza durante 12 horas la siguiente mezcla: 500 cm^3 de bromuro de
vinilo, 200 cm^3 de bromoformo, 1000 cm^3 de tetracloruro de carbo-
no y 10 g de peroxidicarbonato de ciclohexilo. La elaboración usual
dá 650 g de un aceite tenazmente viscoso con un contenido de bromo
de 75% en peso. Peso molecular 700. El copolimerizado contiene
25 55% de bromuro de vinilo, 9% de etileno y 55% de bromoformo como

377943



1978

1 telógeno.

Ejemplo 1

30 partes en peso del copolimerizado, 7 son
mezcladas sobre un cilindro a 160°C con 70 partes en peso de poli-
5 etileno de moldeo a baja presión de la densidad de 0,97 g/cm³ y
con 1 parte en peso del estabilizador 4,4'-tio-bis-(6-ter-butil-3-
metilfenol) y son retiradas del cilindro como una lámina de 2 mm de
espesor. Encendida con la llama de un mechero de Bunsen y entonces
sacada de la llama con movimiento lento, una lámina de 0,2 x 10 x 30
10 cm se apaga dentro de 5 segundos.

Ejemplo 2

En una laminadora, 30 partes en peso del
copolimerizado 7 son laminadas a 100°C con 70 partes en peso de un
copolimerizado de cloruro de vinilo y etileno [contiene 10% en peso
15 de etileno incorporado y 90% en peso de cloruro de vinilo incorpora-
do (valor K 70)] y con 3 partes en peso de dilaurato dibutílico de
estaño, y son estiradas a formar una lámina de 1 mm de espesor.
Una tira de probeta de 10 x 30 x 0,2 cm, después de retirarla de una
llama de 4 cm de altura de un mechero de Bunsen, se apaga dentro
20 de 2 segundos.

Ejemplo 3

70 partes en peso de cloruro de polivinilo de
suspensión corriente en el comercio de valor K 60, son mezcladas so-
bre un cilindro caliente de 160°C con 30 partes en peso del copolime-
25 rizado 7 y 1 parte en peso de dilaurato dibutílico de estaño, a formar

377943



1 una lámina que se retira del cilindro y que se prensa a 150°C a formar una placa de 1 x 100 x 100 mm. La placa se apaga inmediatamente al retirarla de una llama.

Ejemplo 4

5 100 partes en peso de un granulado de poliestireno (peso molecular 250 000) son mezcladas a 160°C sobre un cilindro con 20 partes en peso del copolimerizado 7 y con 5 partes en peso de trióxido de antimonio y elaboradas en una lámina de 0,1 x 10 x 30 cm. Después de inflamar la tira de ensayo en una llama de 4 cm de altura y después de retirarla con movimiento lento de esta llama, la probeta se apaga dentro de 2 segundos.

Ejemplo 5

15 80 partes en peso de una mezcla consistente en 30% en peso de una resina de poliéster de 1,3-butilenglicol, anhídrido de ácido maléico y anhídrido de ácido ftálico (relación molar 1,35 : 0,5 : 0,9) y en 70% en peso de estireno, son endurecidas con 20 partes en peso del copolimerizado 7 y 5 partes en peso de trióxido de antimonio y con 0,5 partes en peso de pasta de peróxido de benzoilo a 90°C. Un cuerpo de ensayo se apaga instantáneamente después de su inflamación en la llama de un mechero de Bunsen.

Ejemplo 6

20 19 partes en peso de éter diglicidílico del bisfenol A (peso equivalente 190), 14,3 partes en peso de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico, 33 partes en peso de copolimerizado 7 y 0,2 partes en peso de dimetilbencilamina, son endurecidas durante

377943



1 24 horas a 120°C. Cuerpos configurados de este material no siguen
aradiendo fuera de una llama.

Ejemplo 7

5 16, 5 partes en peso del éster diglicidílico del
ácido hexahidroftálico (peso equivalente 165), 14, 3 partes en peso de
anhidrido de ácido 4-metilhexahidroftálico, 31 partes en peso del co-
polimerizado 7 y 0, 2 partes en peso de dimetilbencilamina, son en-
durecidas durante 24 horas a 120°C. Cuerpos moldeados de este ma-
terial no siguen aradiendo fuera de la llama.

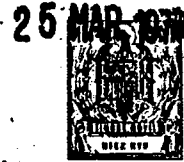
10 Ejemplo 8

75 partes en peso del copolimerizado 7 son
dispersados con 70 partes en peso de poliestireno (peso molecular
medio 250 000) y 100 partes en peso de estireno, 1 parte en peso
de peróxido de benzoilo en 100 partes en peso de una solución acuo-
15 sa al 2% de alcohol polivinílico. Se polimeriza bajo nitrógeno duran-
te 12 horas a 80°C, se aísla el polimerizado en forma de perlas,
se lo seca y se lo deja hinchar durante 24 horas con 10% en peso
de pentano. El poliestireno espumable es inflado con vapor de agua
en un molde. Cuerpos de ensayo de las dimensiones de 0, 5 x 15 x 10
20 cm, una vez retirados de una llama, se apagan dentro de 5 segundos.
Sin la adición del copolimerizado conteniendo halógeno, los cuerpos
de ensayo se quema totalmente.

Ejemplo 9

25 El telómero 7 fué mezclado con diisocianato
de difenilmetano líquido en diferentes proporciones en peso. Las

377943



1 viscosidades de las mezclas están resumidas en la Tabla I.

Tabla I

Viscosidades de las mezclas con diisocianato de difenilmetano

	Telómero 7, % en peso	30	50	67
5	viscosidad medida a 25°C, en CP	1720	15501	114896

Ejemplo 10

El telómero 7 es mezclado con diisocianato de toluileno en diferentes proporciones. Las viscosidades de las mezclas están indicadas en la Tabla II.

10

Tabla II

Viscosidades de las mezclas con diisocianato de toluileno

	Telómero 7, % en peso	15	30	50	55
	viscosidad, medida a 25°C en CP	6,4	13,7	94	123

Ejemplo 11

15

Las mezclas preparadas en el Ejemplo 9 son aplicadas en tales cantidades que contienen cada vez 100 partes en peso de diisocianato de difenilmetano. Para la espumación, se mezcla cada una de las mezclas con 90 partes en peso de un poliéter de sucrosa del índice de OH de 370 (producto de adición de sucrosa y óxido de propileno) y 1 parte en peso de éster dietílico de ácido N,N-di-β-hidroxi-etilaminometilfosfónico, 45 partes en peso de triclорomonofluormetano, 1 parte en peso de un estabilizador de silicona, 4 partes en peso de N-metil-N-etil-dimetilaminopiperacina y se endurece la espuma durante 24 horas a la temperatura ambiente.

20

25

Las propiedades mecánicas de los plásticos pueden apreciarse de

377943



1

la Tabla III

Tabla III

5

% en peso de telómero 7 en diisocianato de difenilmetano	0	30	50	67
peso específico kg/m ³	25	30	45	80
resistencia a la presión kg/cm ²	1,4	1,2	1,8	2,8
resistencia a la flexión en caliente °C	100	103	120	100

10

La resistencia al fuego de los plásticos celulares surge de la Tabla IV. La extensión de la combustión y el tiempo de encendido (formación de llama) se midieron según ASTM 1692.

Tabla IV

15

% en peso de telómero 7 en diisocianato de difenilmetano	0	30	50	67
peso específico kg/m ³	25	30	45	80
extensión de combustión mm	64	34	25	22
tiempo de encendido seg.	130	130	150	230

20

Ejemplo 12

144 g de una mezcla de 55 partes en peso de un telómero con un contenido de cloro de 59% en peso, preparado de cloruro de vinilo, propileno y tetracloruro de carbono en forma análoga al copolimerizado 7, con 45 partes en peso de diisocianato de toluileno, son espumadas con 100 partes en peso de un poliéter de sucrosa (de sucrosa y óxido de propileno) del índice de OHI de 300,

25

377943



1 40 partes en peso de tricloromonofluormetano, 0,7 partes de agua y
 1 parte en peso de estabilizador de silicona. El plástico celular tiene
 un peso específico de 27 kg/cm^3 a una resistencia a la presión de
 0,9 kg/cm^2 .

5 Ejemplo 13

50 g de una mezcla consistente en 50 partes
 en peso de un telómero de éter monoalílico de trimetilpropano, clo-
 ruro de vinilo, tetracloruro de carbono y etileno, del índice de OH de
 120 y de un contenido de cloro de 46% en peso, y en 50 partes en peso
 10 de diisocianato de difenilmetano, son mezclados con 150 g de un poli-
 éter de sorbitol (de sorbitol y óxido de propileno) del índice de OH
 de 420 y espumados mediante 20 g de tricloromonofluormetano, 1,5-
 diazabicyclooctano, 1 g de estabilizador de silicona y 44 g de diiso-
 cianato de difenilmetano (mezcla técnica de isómeros). El peso espe-
 15 cífico asciende a 27 kg/m^3 , la resistencia a la presión es de 1,3 kg/
 cm^2 . Según ASTM 1692, el plástico celular no es combustible.

Ejemplo 14

Se mezclan 12 partes en peso del copolimeri-
 zado 1 con 13 partes en peso de diisocianato de difenilmetano (mez-
 20 cla técnica de isómeros) y se espuma la mezcla con 6 partes en peso
 de tricloromonofluormetano, 10 partes en peso de una mezcla de un
 poliéster y polioli (el poliéster es un producto de condensación de
 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles de anhídrido de ácido ftálico, 1,3
 moles de ácido oléico y 6,9 moles de trimetilolpropano; el polioli
 25 consta de un producto de adición de óxido de propileno a trimetilol-

377943

377943



1 propano, peso molecular 450, índice de OH 380) del índice de OH de
430 y de un contenido de agua de 2% en peso. Según ASTM 1692, el
plástico celular no es combustible.

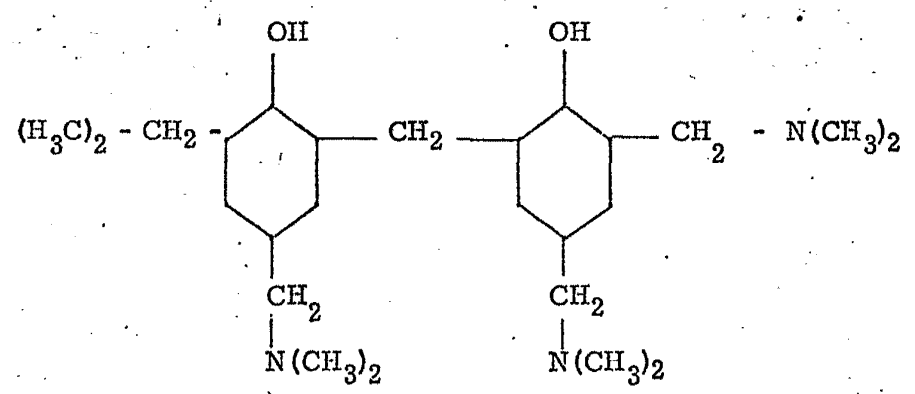
Ejemplo 15

5 Se mezclan 5 partes en peso del copolimeri-
zado 1 con 12 partes en peso de diisocianato de difenilmetano (mez-
cla técnica de isómeros) y 1 parte en peso de trióxido de antimonio
y se espuma como se ha indicado en el Ejemplo 14. Una probeta se
apaga instantáneamente fuera de una llama.

Ejemplo 16

(Comparación con Ejemplo 17)

10 6 partes en peso de una novolaca aminada de
la estructura



20 son mezcladas con 2 partes en peso de un estabilizador de silicona
(copolimerizado de polisiloxano y poliéter) y con 15 partes en peso
de monofluortriclorometano y subsiguientemente la mezcla se dis-
tribuye en 100 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano
25 en bruto. La mezcla es agitada intensivamente durante unos segun-

377943



1 dos y vertida en moldes prefabricados de papel. Al cabo de menos de 2 minutos se obtiene un plástico celular duro de células finas.

Propiedades del plástico celular:

Peso específico:	33 kg/m ³
5 resistencia a la presión:	2,1 kg/cm ²
resistencia a la flexión en caliente:	227°C
tiempo de quemar en el ensayo de encendido	18 minutos

Ejemplo 17

10 En forma análoga al Ejemplo 16, 50 partes en peso del 4,4'-diisocianato de difenilmetano aplicado son reemplazadas por 50 partes en peso de una solución de 40 partes en peso del telómero 7 y 100 partes en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano en bruto.

Propiedades del plástico celular:

15 Peso específico	35 kg/m ³
resistencia a la presión	1,8 kg/cm ²
resistencia a la flexión en caliente	220°C
tiempo de quemar en el ensayo de encendido	42 minutos

20 Los materiales sintéticos protegidos contra la inflamación, producidos según los Ejemplos 1 a 17, no mostraron, ni al cabo de 6 meses de almacenamiento, ninguna exudación del telómero, vale decir, de los copolimerizados conteniendo halógeno de un peso molecular relativamente bajo. -

25

377943

NOTA



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. 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 y número siguientes: 27 de marzo de 1969,
10. nº P 19 15' 681.1; 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 preparación de materiales sintéticos
15. orgánicos ignífugos; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos orgánicos ignífugos, eventualmente
20. te en forma de plásticos celulares, caracterizados porque comprende mezclar del 50 al 95% en peso de un material sintético orgánico con un 5 a un 70% en peso de por lo menos un copolimerizado conteniendo halógeno que consta de I, 2 a 30% en peso de etileno y/o propileno, α -butileno o isobutileno, II.
25. 98 a 20% en peso de una α -olefina conteniendo haló-

377943



geno y eventualmente de III. 0 a 40% en peso de un monómero copolimerizable conteniendo grupos OH, así como IV. 0 a 50% en peso de un telógeno conteniendo halógeno, ascendiendo la suma de los contenidos en % a 100, el contenido de halógeno de los copolimerizados a 40 hasta 80% en peso y los pesos moleculares a 300 hasta 3000.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación

1, caracterizado porque los copolimerizados conteniendo halógeno contienen, como α -olefina conteniendo halógeno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, bromuro de vinilideno.

10.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones

1 y 2, caracterizado porque, además de los copolimerizados conteniendo halógeno, se mezcla de 0 a 50% en peso de agentes ignífugos de efecto sinérgico.

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones

1 a 3, caracterizado porque los materiales sintéticos orgánicos como tales constan de polimerizados de monómeros α -olefinicamente insaturados.

20.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones

1 a 4, caracterizado porque los materiales sintéticos orgánicos como tales constan de compuestos de poliadición y policondensación.

25.

377943



6.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos orgánicos ignífugos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
Firmado: F. Hernández R.

377943

POOR
QUALITY