

P. - 44.413

Case 67:322

378270

REGION	
CLASIFICACION	
CLASE	C 08
SUBCLASE	F



Memoria descriptiva

378270

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de KOPPERS COMPANY, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 440 College Park Drive, Monroeville, Pennsylvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA HACER AUTOEXTINGUIBLE UN POLIMERO ORGANICO SOLIDO"

(Clase Internacional C09k)

11.5.70.



19

Los polímeros sintéticos se utilizan en gran  
 escala actualmente para una diversidad de aplicaciones.  
 Para muchas de estas aplicaciones, polímeros que son nor-  
 malmente inflamables han de hacerse autoextinguibles por  
 razones de seguridad. Por ejemplo, las espumas de políme-  
 ros tales como el poliestireno en espuma son ligeras de  
 peso, poseen excelentes propiedades como aislantes térmi-  
 cos, y son útiles en la construcción de edificios; pero,  
 desgraciadamente, tales espumas son muy inflamables y sus  
 susceptibles de una rápida extensión de la llama. Debido al  
 riesgo de incendio inherente a su uso, es esencial a fin  
 de cumplir las normas de seguridad que la espuma se haga  
 retardadora del incendio. En el pasado, se han utilizado  
 ciertos compuestos orgánicos bromados para la preparación  
 de composiciones polímeras sólidas autoextinguibles tales  
 como las espumas de poliestireno expansionables arriba  
 mencionadas. Si bien se han encontrado muchos compuestos  
 que son efectivos para hacer autoextinguible una composi-  
 ción polímera, cuando se utilizan en cantidades suficien-  
 tes para lograr el grado deseado de retardamiento del in-  
 cendio, las propiedades de los polímeros en los que se in-  
 corporan aquéllos se han visto afectadas desfavorablemen-  
 te. Asimismo, muchos de los compuestos auto-extinguibles  
 de la técnica anterior tienden a ser inestables; y, cuan-  
 do se incorporan en el polímero, tienden a deteriorarse a  
 lo largo de un período de tiempo y pierden su eficiencia  
 autoextinguible.

5

10

15

20

25

30  
11.5.70.

Es, por tanto, deseable encontrar compuestos  
 orgánicos bromados que no sufran las desventajas anterio-  
 res en el sentido de que puedan incorporarse en polímeros

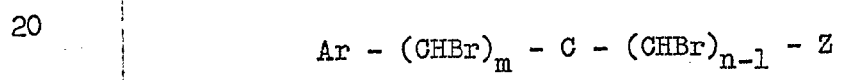


19

5 en cantidades suficientes para proporcionar características autoextinguibles al polímero sin perjudicar sus propiedades de moldeo, y que tengan suficiente estabilidad a fin de que su efectividad no se pierda con el paso del tiempo. De acuerdo con la invención, se ha encontrado que una clase de compuestos con estas propiedades deseables son las arilidén cetonas bromadas, tales como bencilidén y cinamilidén cetonas bromadas.

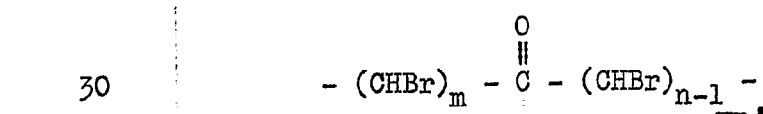
10 Composiciones polímeras orgánicas sólidas normalmente susceptibles a la combustión, se vuelven autoextinguibles por incorporación en las mismas de aproximadamente 0,1 a 15% en peso, basado en el polímero, de una arilidén cetona bromada tal como una bencilidén o cinamilidén cetona bromada. Tales composiciones polímeras que se han hecho autoextinguibles de acuerdo con la invención incluyen poli(alfa-olefinas), poli(vinilaromáticos), poli(diolefinas conjugadas), y copolímeros de los mismos.

15 Los compuestos útiles en la invención son arilidén cetonas bromadas que tienen la fórmula general:



donde Ar es fenilo, naftilo, o tetralilo; Z es fenilo, alcohilo que tiene 4 - 20 átomos de carbono, naftilo o tetralilo; m tiene un valor de 2-4; y n tiene un valor de 1-5.

25 Las arilidén cetonas bromadas útiles de acuerdo con la invención están constituidas, en general, por un primer radical aromático conectado mediante el grupo:



11.5.70.

- 3 - 378270

19 MAY.



5 en el que m y n son como se ha definido arriba, a un segundo radical aromático o un radical alcohilo. Tanto el primero como el segundo radicales aromáticos se seleccionan a partir de fenilo, naftilo, y tetralilo, y pueden estar sustituidos ulteriormente en sí mismos, p.ej. con alcohilo, halógeno, etc. El radical alcohilo puede ser, por ejemplo, butilo terciario, 1,1-dimetil-butilo, 1,1-dimetil-hexilo, etc.

10 Las arilidén cetonas útiles en la invención se preparan por un procedimiento en dos etapas en el que se prepara en primer lugar una olefina relacionada, de una manera convencional, condensando un aldehido con una cetona en una solución acuoso-alcohólica básica. La olefina resultante, una cetona insaturada, se broma luego por  
15 adición de bromo a temperaturas bajas a una solución de la olefina en un disolvente tal como tetracloruro de carbono o cloroformo. Aldehidos adecuados son, por ejemplo, benzaldehido, naftaldehido, tolualdehido, xililaldehido, y cinamaldehido. Las cetonas adecuadas incluyen pinacolona (t-butilmetilcetona), acetofenona (metilfenilcetona),  
20 acetomesitileno, acetotetralina, 3,3-dimetil-pentanona-2, etc.

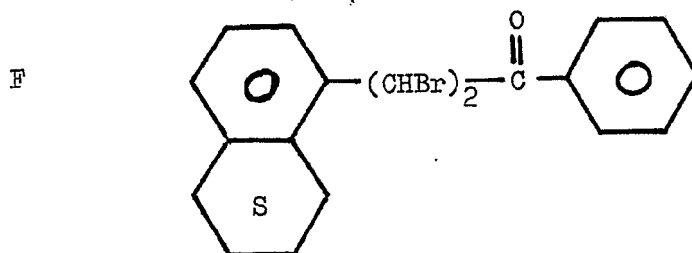
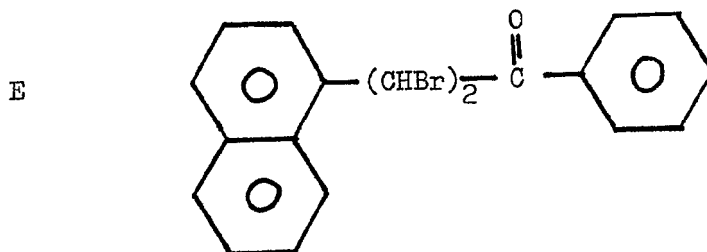
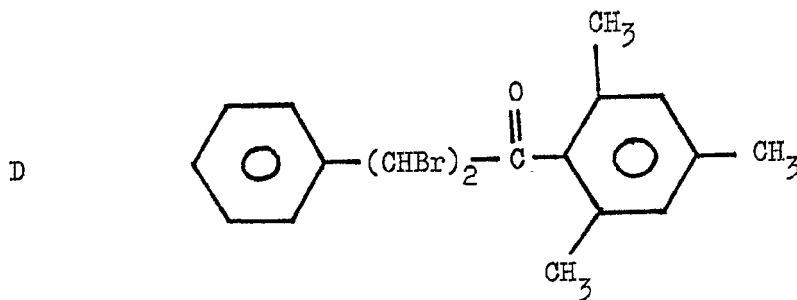
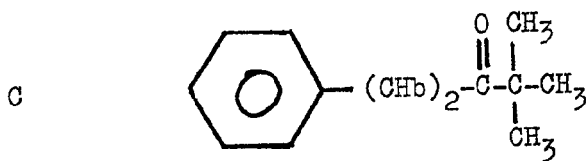
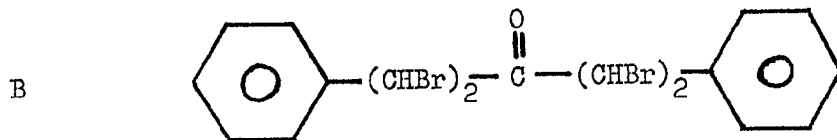
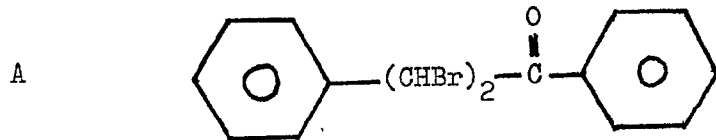
La siguiente es una lista de compuestos que se han encontrado efectivos en volver autoextinguibles por  
25 límeros orgánicos sólidos normalmente susceptibles de quemarse de acuerdo con la invención.

11.5.70.

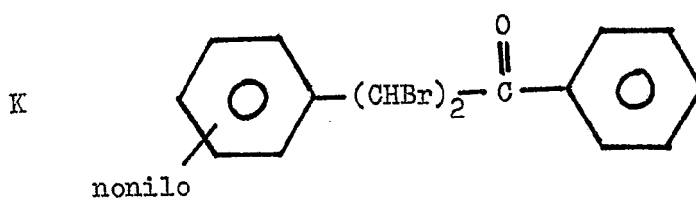
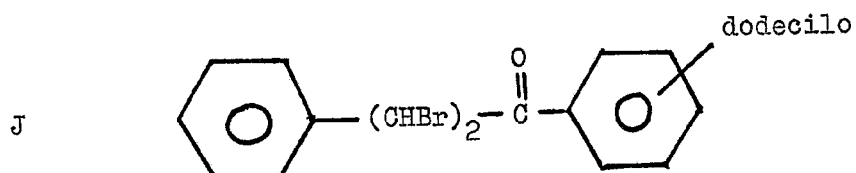
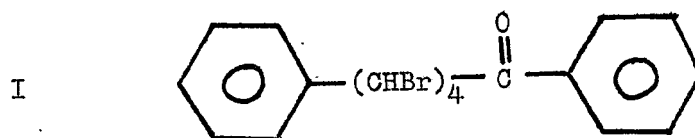
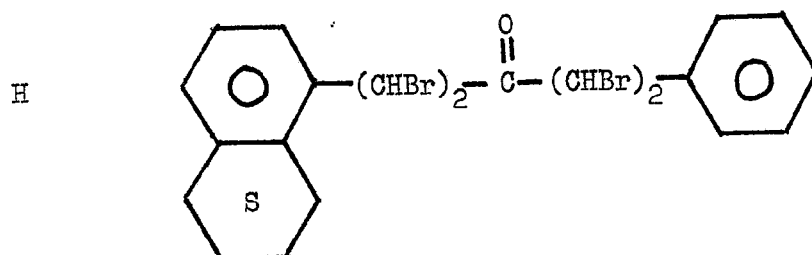
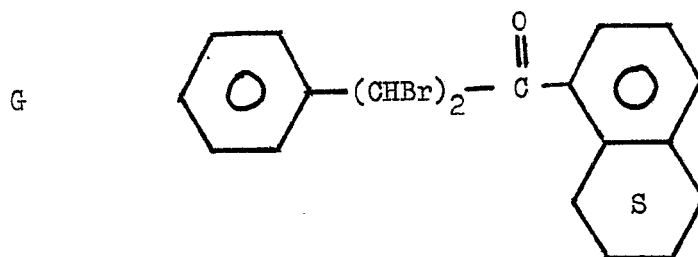
378270

Compuesto

Estructura



11.5.70.

CompuestoEstructura

11.5.70.

19 MAY



En las estructuras de las arilidén cetonas bromadas útiles en la invención se pueden hacer ciertos cambios incidentales. Por ejemplo, la porción arílica de los compuestos puede estar sustituida ulteriormente, p. 5 ej. con grupos alcohilo de cadena larga para disminuir su presión de vapor o para aumentar su solubilidad en el polímero que se quiere hacer retardador del incendio, como en el caso de los compuestos "J" y "K" de la lista anterior. De una manera análoga, cualquiera de los compuestos 10 de la lista anterior puede estar sustituido incidentalmente con alcohilo, halógeno, etc.

De acuerdo con la invención, se preparan composiciones polímeras orgánicas autoextinguibles por incorporación de las arilidén cetonas bromadas de la invención en polímeros orgánicos sólidos normalmente susceptibles 15 de entrar en combustión tales como polialfaolefinas, polivinilaromáticos, poli(diolefinas conjugadas), y copolímeros de los mismos. Las polialfaolefinas que pueden hacerse autoextinguibles de acuerdo con la invención incluyen, 20 p. ej., polietileno, polipropileno, poli(penteno-1), poli(buteno-1), etc., y copolímeros de los mismos. Los polivinilaromáticos que pueden hacerse autoextinguibles de acuerdo con la invención incluyen poliestireno, poli(divinilbenceno), poli( $\alpha$ -metilestireno), poli(metilestireno nuclear), poli(cloroestireno), y copolímeros de los mismos, 25 p.ej., copolímeros estireno-acrilonitrilo, estireno-butadieno, y estireno-ácido maleico. Las poli(diolefinas conjugadas) que pueden hacerse autoextinguibles de acuerdo con la invención incluyen, p.ej., poli(1,4-butadieno) y copolímeros del mismo, p.ej., copolímeros de butadieno 30

11.5.70.



con estireno.

Las cetonas bromadas de la invención confie-  
ren también propiedades autoextinguibles a las resinas  
alquídicas, esto es, a los polímeros de condensación for-  
mados por poliesterificación de alcoholes divalentes con  
5 ácidos o anhídridos dicarboxílicos.

Si bien son efectivos tanto en polímeros con-  
vertidos en espuma como en los no-convertidos en espuma,  
se ha encontrado que los agentes autoextinguibles de la  
10 invención son particularmente ventajosos para uso con es-  
pumadas de polímeros derivadas de polímeros vinil-arílicos  
tales como poliestireno. Una forma conveniente de polies-  
tireno para su moldeo en artículos convertidos en espuma  
son las perlas de poliestireno preparadas en suspensión  
15 acuosa por un procedimiento tal como el que se describe,  
por ejemplo, en la Patente de EE.UU. Núm. 2.097.756, en  
el que se polimeriza un monómero vinil-arílico en suspen-  
sión acuosa en presencia de un sistema iniciador de per-  
benzoato de t-butilo y peróxido de benzoílo con arreglo  
20 a un ciclo fijado de tiempo-temperatura, utilizando agen-  
tes de suspensión para mantener los monómeros suspendidos  
en el medio acuoso en forma de partículas o perlas.

Las partículas polímeras preparadas por poli-  
merización en suspensión se hacen expansionables por in-  
25 corporación de un agente de soplado en las partículas,  
bien sea durante la polimerización o después de la misma.  
Procedimientos para tal incorporación se describen en la  
Patente Núm. 3.192.169 y en la Patente Núm. 2.983.692.  
Los agentes de soplado preferidos incluyen hidrocarburos  
30 alifáticos volátiles que contienen de 1 a 7 átomos de car

19 MAY 1970



5 bono en la molécula, tales como, etano, metano, propano,  
butano, pentano, isopentano, hexano, heptano, ciclohexano,  
y sus derivados halogenados que hierven a una temperatura  
inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Usual  
mente se incorpora en el polímero desde aproximadamente  
3 a 20 % en peso de agente de soplado, referido al políme  
ro.

10 En el caso en que ha de incorporarse un agen-  
te autoextinguible a un polímero preparado en suspensión,  
es deseable incorporar el agente en las perlas del polí-  
mero mientras éstas se hallan suspendidas en el sistema  
de suspensión acuoso. Sin embargo, la incorporación de  
agentes autoextinguibles que contienen bromo en perlas  
15 de polímero en suspensión acuosa lleva consigo un proble-  
ma adicional en el sentido de que un agente autoextingui-  
ble adecuado para uso en un tal procedimiento tiene que  
ser hidrolíticamente estable a fin de no perder bromo por  
vía de hidrólisis en la suspensión acuosa. De hecho, una  
gran pérdida de bromo por hidrólisis puede introducir su-  
20 ficiente HBr en la suspensión para provocar el fallo de  
ésta última. Sorprendentemente, las arilidén cetonas bro-  
madas de esta invención satisfacen el requisito de estabi-  
lidad hidrolítica, lo cual es totalmente inesperado, ya  
que los átomos de bromo de los compuestos de este tipo  
25 son usualmente lábiles. Esto es, que los átomos de bromo  
se encuentran en átomos de carbono en una posición alfa  
con respecto a grupos activadores conocidos, a saber, un  
anillo aromático o un grupo carbonilo y, en consecuencia,  
podría esperarse que fuesen inestables y se hidrolizaran  
fácilmente.

30  
11.5.70.

19



De hecho, los agentes autoextinguibles de arilidén cetonas bromadas útiles en la invención son notablemente estables a la hidrólisis en las condiciones de la impregnación de los polímeros. La razón que se postula para esta inesperada estabilidad es que los átomos de bromo de las arilidén cetonas bromadas están localizados en la molécula de tal manera que estéricamente es difícil que una molécula de agua pueda hidrolizar un átomo de bromo. No se intenta, por supuesto, limitar la invención a este postulado, pero esta hipótesis parece verse apoyada por modelos moleculares de los compuestos abarcados por la invención.

Generalmente, los agentes autoextinguibles pueden incorporarse en los polímeros por cualquier técnica conocida que incluye añadir el agente autoextinguible a un fundido de polímero por mezclado en un equipo de mezclado convencional, y extruir luego el fundido en gránulos de polímero autoextinguibles que tienen una forma conveniente para el moldeo.

Los agentes autoextinguibles de la invención se incorporan en los polímeros orgánicos sólidos en una cantidad efectiva suficiente para hacer el polímero autoextinguible, generalmente, en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,1 y 15% en peso, basadas en el polímero. Cuando el agente autoextinguible se utiliza por sí mismo, se requieren cantidades de aproximadamente 1,0% o más en peso de los agentes autoextinguibles referido al polímero. Cuando se utilizan sinergistas de peróxidos orgánicos tales como peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, etc.,

11.5.70.

19 MAY.



en la preparación de las composiciones autoextinguibles, entonces se pueden emplear cantidades tan pequeñas como aproximadamente 0,1% de agente autoextinguible. Sorprendentemente, en muchos casos los compuestos autoextinguibles útiles en la invención son efectivos en bajas concentraciones sin la ayuda de un sinergista de peróxido.

La invención se ilustra ulteriormente por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son partes en peso a no ser que se indique otra cosa.

#### EJEMPLO I

Para preparar dibenzalacetona, se empleó un procedimiento descrito en Organic Synthesis, Vol. II de la Col., pág. 167. Este procedimiento implicaba condensar benzaldehído con acetona en una solución acuoso etanólica en presencia de hidróxido sódico. Se preparó una solución que contenía 100 gramos de hidróxido sódico, 1 litro de agua, y 0,8 litros de etanol del 95%. Se añadió a la solución, con agitación vigorosa a 20-25°C, una mezcla de 53 gramos de benzaldehído y 14,5 gramos de acetona. Al cabo de 2 ó 3 minutos después de la adición de la mezcla benzaldehído-acetona, el producto comenzó a precipitar de la solución cáustica. Al cabo de 15 minutos, se añadió una segunda porción de 53 gramos de benzaldehído y 14,5 gramos de acetona. Se continuó la agitación durante 30 minutos. El producto de reacción precipitado se filtró por succión y se lavó a fondo con agua fría. Se obtuvieron 106 gramos de producto seco (rendimiento del 91%), que tenía un punto de fusión de 105-110°C. Se recristalizó el producto a partir de acetato de etilo, dando un rendimiento, a partir del material crudo, de 82,5% que tenía un

30  
11.5.70.

19 MAY 1970

punto de fusión de 111-112°C, y que era dibenzalacetona (1,5-difenil-3-pentanona).

Una porción de 47,0 gramos del producto, dibenzalacetona, se disolvió con agitación en 500 ml de cloroformo, y la solución se enfrió a una temperatura de -15°C. A la solución agitada a una temperatura comprendida entre -10 y +15°C, se añadieron gradualmente a lo largo de un período de 60 minutos 64 gramos de bromo disueltos en 200 ml de CHCl<sub>3</sub>. Se dejó que la mezcla se calentase, con agitación, hasta alcanzar la temperatura ambiente, durante una hora. Durante dicho período de tiempo, el producto precipitó de la solución. Se recuperó el producto por evaporación del cloroformo en corriente de nitrógeno a una temperatura no superior a 60°C, llevándose a cabo la eliminación final del disolvente bajo vacío a 60°C. El peso de sólidos secos fue de 111 gramos (rendimiento del 100%). El producto, 1,5-difenil-1,2,4,5-tetrabromo-3-pentanona (tetrabromuro de dibenzalacetona), era un sólido casi blanco que fundía a 190-195°C con descomposición. El contenido de bromo, según indicó el análisis del producto, era 56,3% (teóricamente 57,8%). El producto crudo se recristalizó en benceno para dar un tetrabromuro de dibenzalacetona purificado que tenía un p.f. de 207-208°C con descomposición, y un contenido de bromo de 57,4%. El producto purificado tenía una estabilidad notable a la hidrólisis, mostrando sólo una hidrólisis del 0,7% del contenido de bromo después de ebullición en agua con un agente dispersante durante 3 horas.

#### EJEMPLO II

Este Ejemplo demuestra las características

30  
11.5.70.

378270

19 MAY 1970



5 autoextinguibles del poliestireno expansionable preparado con el tetrabromuro de dibenzalacetona preparado en el Ejemplo I. En cada una de una serie de botellas con tapón-corona se introdujeron 100 gramos de agua, 100 gramos de perlas de poliestireno preparadas previamente por polimerización en suspensión de monómero de estireno, 2,0 gramos de agente de suspensión de silicato de aluminio y calcio, 0,05 gramos de dodecilbencenosulfonato sódico, 7,6

10 gramos de n-pentano, y la cantidad de tetrabromuro de dibenzalacetona indicada en la Tabla I a continuación (Agente A.E., partes). Se cerraron herméticamente las botellas y se calentaron los contenidos a 115°C, manteniéndose a dicha temperatura durante 6 horas con agitación constante para mantener la suspensión de las perlas en el sistema

15 acuoso. Después de enfriar la suspensión, las perlas que contenían el agente autoextinguible (A.E.) del Ejemplo I se recuperaron por filtración y se lavaron con agua. Las perlas recuperadas se secaron después al aire.

Las perlas expansionables se pre-expansionaron

20 luego hasta alcanzar una densidad de 16-40 gramos por litro y se envejecieron durante 12 horas aproximadamente. El producto pre-expansionado que contenía el tetrabromuro de dibenzalacetona se moldeó luego para formar un bloque de espuma de 12,5 cm x 12,5 cm x 12,7 mm que tenía la densidad que se indica en la Tabla I. Seguidamente, una muestra de 2,5 cm x 12,5 cm x 12,7 mm se colgó de una pinza

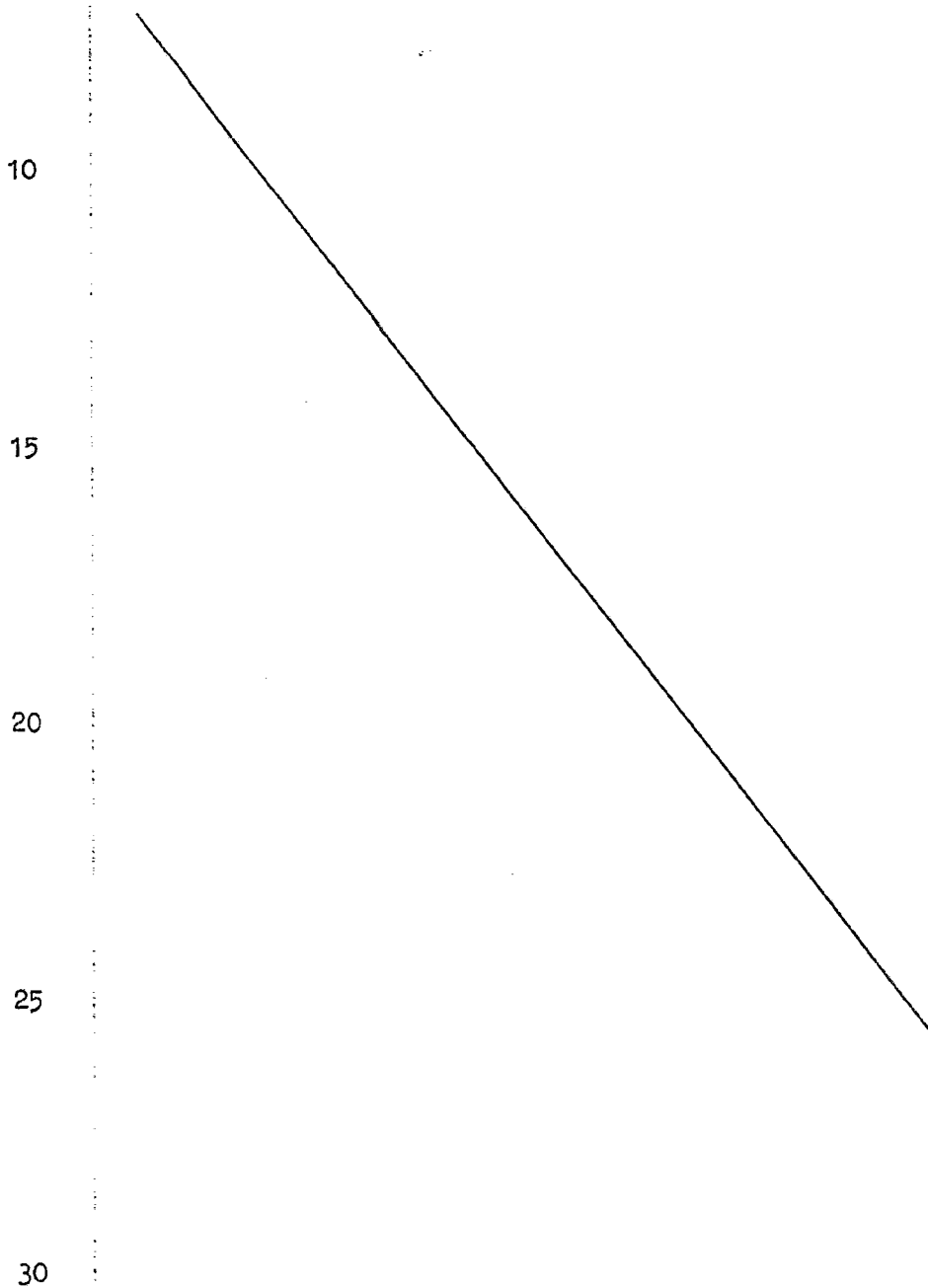
25 en el sentido de su longitud sobre un micromechero que tenía una llama amarilla de 19,1 mm. La llama se situó a 19,1 mm del borde inferior de la muestra de espuma durante 3 segundos. Las propiedades autoextinguibles de cada

30  
11.5.70.



10 JUN

una de cinco muestras se indican en la Tabla I (Combustión Vertical del Agente A.E., seg.) y representan el tiempo transcurrido desde la retirada de la llama hasta el apagado de la espuma, es decir que representan el período de tiempo que la muestra de ensayo ardió en ausencia de la llama aplicada.



6.7.72  
MCM

- 14 -

378270

11.5.70.

TABLA I

Experimento. Núm.	Agente, A.E., partes	Sinergista, partes (1)	Densidad de la Espuma, g/l.	Combustión Vertical del Agente A.E., seg.
II - 1	tetrebromuro de dibenzalace- tona, 2,5	0,35	30,4	1, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2
II - 2	idem. 4,0	0,35	32,0	1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2
II - 3	idem. 1,0	0,50	25,6	1/2, 1, 1/2, 1/2, 1
II - 4	idem. 0,75	0,50	33,6	1/2, 2, 1, 1, 1/2
II - 5	idem. 0,50	0,50	25,6	2, 2, 1, 2, 3
II - 6	idem. 1,5	0,0	28,8	5, 5, 3, 3, 4
II - 7	idem. 4,0	0,0	30,4	1, 1/2, 1/2, 1
II - 8	ninguno	0,0	--	completamente quemado

(1) El sinergista empleado fue 2,5-dimetil-2,5-  
-di(t-butilperoxi)hexino-3

378270





### EJEMPLO III

Se preparó el dibromuro de benzalpinacolona utilizando el siguiente procedimiento en dos etapas. En la primera etapa, se preparó la benzalpinacolona utilizando el procedimiento descrito en Organic Synthesis, Vol. I de la Col., pág. 81.

Una solución de 50 gramos de hidróxido sódico en una mezcla de 0,5 litros de agua y 0,4 litros de etanol del 95% se enfrió a 12°C en una botella de 2 litros provista de tabiques de separación y se añadieron 50,1 gramos de pinacolona, toda la cantidad de una vez, con agitación mecánica rápida. Se añadió a continuación una porción de 53,1 gramos de benzaldehído, toda de una vez, y se dejó que la mezcla de reacción alcanzase la temperatura ambiente (23-24°C) en un período de una hora. Se continuó la agitación durante 4 horas más, y se dejó la mezcla sin agitación durante una noche, con la botella introducida en hielo. La mezcla se separó en 2 capas. La capa orgánica superior se separó de la fase acuosa inferior, se disolvió en éter, se secó sobre sulfato sódico anhidro, y se evaporó seguidamente. La capa acuosa se extrajo con benceno y el extracto bencénico se lavó con agua hasta que el lavado ya no presentó reacción alcalina frente al tornasol, lavándose luego con solución de bisulfito sódico, y después nuevamente con agua. La solución bencénica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se combinó con el producto recuperado de la solución etérea. Se separó el benceno a la presión atmosférica y el producto remanente destiló a 121-123°C a 3 mm de Hg para dar 69,8 gramos (74%) de un producto que solidificó por enfriamiento, teniendo

30  
11.5.70.



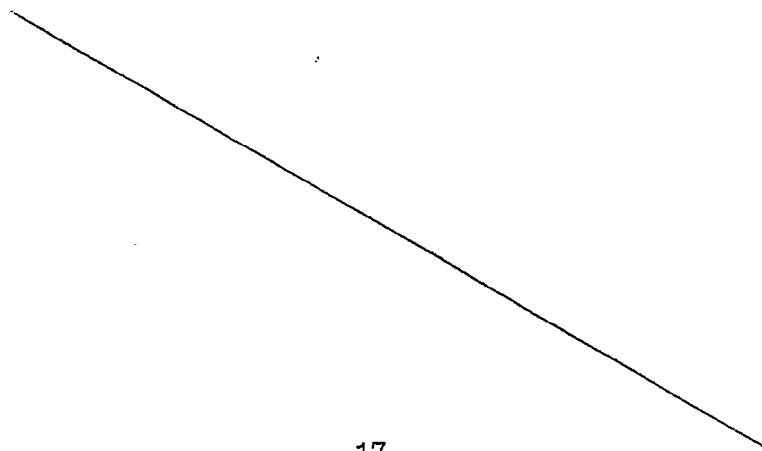
10 10

dicho producto un punto de fusión de 39-41°C.

Se preparó el dibromuro del producto anterior disolviendo 69,2 gramos de benzalpinacolona en 0,4 litros de cloroformo, enfriando la solución a 15°C en una botella de 1 litro provista de tabiques de separación y añadiendo 58,8 gramos de bromo con agitación durante un período de 1,25 horas mientras que la temperatura se mantenía a 15°C aproximadamente. Se colocó una lámpara ultravioleta a 15 cm del recipiente de reacción para facilitar la reacción. Se evaporó el cloroformo a vacío dejando 126 gramos (98,4%) de un residuo sólido blanquecino que tenía un punto de fusión de 113-118°C. El producto crudo se recristalizó en etanol caliente para dar dibromuro de benzalpinacolona que tenía un punto de fusión de 123-125°C.

EJEMPLO IV

El dibromuro de benzalpinacolona preparado en el Ejemplo III se evaluó como agente autoextinguible para el poliestireno expansionable del modo indicado en el Ejemplo II. Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla II a continuación.



378270

TABLA II

Experimento Num.	Agente A.E., partes	Sinergista partes (1)	Densidad, g/l.	Combustión Vertical del Agente A.E., seg.
IV - 1	dibromuro de benzalpinaco- lona, 4,0	0,3	28,8	1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2
IV - 2	idem 3,0	idem	27,2	1/2, 1/2, 1, 1/2, 1
IV - 3	idem 1,0	idem	28,8	1/2, 1, 1, 1, 1/2
IV - 4	idem 0,5	idem	32,0	2 1/2, 2, 1, 1, 1
IV - 5	idem 4,0	0,0	22,4	1 1/2, 2, 2, 2, 2
IV - 6	ninguno	0,0	--	completamente quemado

(1) El sinergista empleado fue 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3

378270

19



19 MAY 

EJEMPLO V

Se preparó dibromuro de benzalacetofenona por el procedimiento siguiente. En un matraz de 1 litro equipado con agitador y termómetro y conteniendo una solución de 44 gramos de hidróxido sódico en 400 gramos de agua a 30-35°C, se cargaron 200 gramos de isopropanol. La solución agitada se enfrió a 26°C y se añadieron a la misma 103,2 gramos de acetofenona, seguidos de 91,2 gramos de benzaldehído a 24-26°C. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 25°C y, después del comienzo de la formación de los cristales, se continuó la agitación de la mezcla durante 45 minutos más a 25°C, enfriándose después a 5°C. Se recuperaron los cristales por filtración utilizando un embudo de vacío, y se lavaron con agua hasta que los líquidos de lavado fueron neutros al papel de tornasol. Se enjuagaron luego los cristales con 40 ml de isopropanol que se habían enfriado a 5°C, y se secaron a vacío. El rendimiento en benzalacetofenona fue de 152,9 gramos (rendimiento del 85,5%), teniendo un punto de fusión de 55,5-56,5°C.

Una porción de 52 gramos de la benzalacetofenona se disolvió en 360 ml de cloroformo a la temperatura ambiente y se enfrió a 15°C. Se añadió a la mezcla una porción de 41,2 gramos de bromo durante 25 minutos, con agitación, a una temperatura de 10-15°C. Se utilizó una lámpara de "luz solar" situada a 15 cm del recipiente para facilitar la reacción. Una vez que se completó la adición, se agitó la mezcla durante 30 minutos más, haciéndose descender la temperatura a 8°C durante dicho período de tiempo. Se recuperó el producto por filtración de

30  
11.5.70.

378270

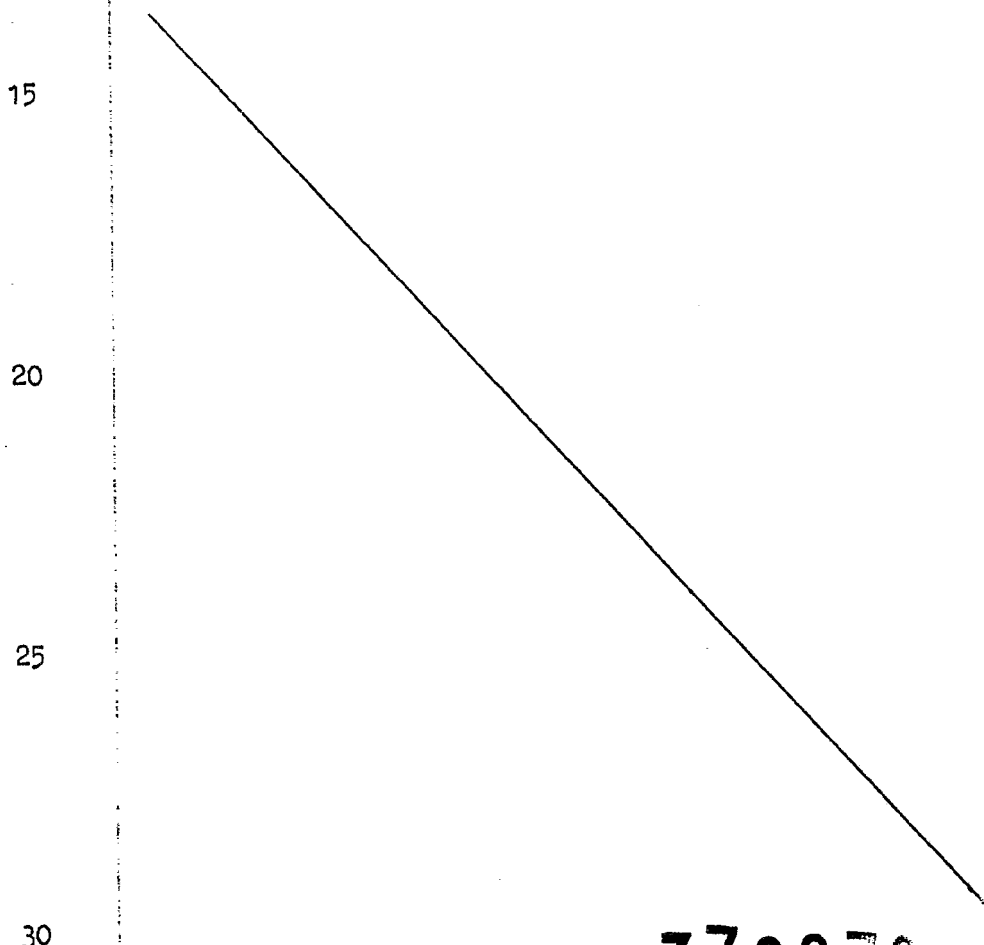
10 JUL



la solución fría. Se enjuagó dos veces el recipiente de reacción con 25 ml de cloroformo que se había enfriado a 5°C. Se lavaron luego los sólidos en el filtro con dos porciones de 50 ml de isopropanol calentado a una temperatura de 70°C. El rendimiento fue de 74 gramos de dibromuro de benzalacetofenona (rendimiento del 80%), que tenía un punto de fusión de 160,0-162,0°C.

EJEMPLO VI

El producto, dibromuro de benzalacetofenona, del Ejemplo V se evaluó como agente autoextinguible en el poliestireno expansionable de una manera similar a la del Ejemplo II. Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla III.



378270

11.5.70.

TABLA III

Experimento Núm.	Agente A.E., partes	Sinergista (1), partes	Densidad, g/l.	Combustión Vertical del Agente A.E., seg.
VI - 1	dibromuro de benzalace- tofenona, 1,25	0,30	24,0	1, 1, 1, 1, 1/2
VI - 2	idem 1,50	0,30	38,4	1/2, 1, 1/2, 1/2, 1/2
VI - 3	idem 2,0	0,30	28,8	1, 1, 1, 1, 1
VI - 4	idem 4,0	0,0	38,4	1, 1, 2, 1, 2
VI - 5	ninguno	0,0	33,6	completamente quemado

(1) El sinergista empleado fue 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3

378270



19 MAY. 1970

19 MAY



#### EJEMPLO VII

Se preparó el dibromuro de benzalacetonaftona en dos etapas como sigue: En un matraz de 1 litro equipado con agitador y termómetro y que contenía 20,3 gramos de NaOH, 182 ml de H<sub>2</sub>O, y 189 ml de etanol a 15°C, se cargaron 68,1 gramos de β-acetonaftona y 42,5 gramos de benzaldehído. La mezcla se agitó durante aproximadamente 4,5 horas a 20-25°C, se enfrió a 5°C, y se filtró. El producto se lavó hasta reacción neutra con agua, y se secó a vacío. El rendimiento fue de 99,2 gramos de benzalacetonaftona que tenía un punto de fusión de 102-103°C.

A una solución agitada de 64,5 gramos de la benzalacetonaftona disuelta en 300 ml de cloroformo a 15-18°C se añadieron 40 gramos de bromo a lo largo de un período de 45 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más, se enfrió a 5°C, y se filtró. El producto sólido, de color blanco, se enjuagó en el filtro con unos pocos mililitros de cloroformo no utilizado y se secó seguidamente a vacío. El rendimiento de producto seco fue de 70 gramos, con un punto de fusión de 171-172°C.

#### EJEMPLO VIII

Se preparó tetrabromuro de cinamalacetofenona de la manera siguiente: En un matraz de 1 litro equipado con termómetro y agitador, que contenía 125 ml de etanol, 195 ml de agua, y 21,5 gramos de NaOH, se cargaron 56,8 gramos de aldehído cinámico y 51,7 gramos de acetofenona, con agitación enérgica. La mezcla de reacción se agitó a 20-25°C en atmósfera de N<sub>2</sub>. Al cabo de aproximadamente 1,5 horas, comenzaron a formarse cristales, y transcurridas 5 horas, se filtró la mezcla y la torta de filtración

30  
11.5.70.

19 MAY 1970



5 se lavó con agua y después con etanol frío. Se obtuvieron  
96 gramos de producto (95,5% del rendimiento teórico),  
p.f. 85-95°C, los cuales, después de recristalización en  
etanol, produjeron 71,5 gramos de cinamalacetofenona, que  
tenía un punto de fusión de 100-101°C. La cinamalacetofeno  
na recristalizada se bromó de la misma manera que en el  
Ejemplo I para dar tetrabromuro de cinamalacetofenona,  
que tenía un p.f. de 167,5-168,5°C. La estructura del pro  
ducto se comprobó por análisis infrarrojo y de resonancia  
10 magnético-nuclear.

EJEMPLO IX

Se preparó octabromuro de dicinamalacetona co  
mo sigue: Se cargaron en un matraz de 1 litro, equipado  
con termómetro y agitador, que contenía 300 ml de  $CHCl_3$ ,  
15 28,6 gramos de dicinamalacetona. La mezcla se agitó hasta  
conseguir que se formase una solución. A continuación, a  
15-20°C y durante un período de 55 minutos bajo luz ultra  
violeta, se añadieron 32 gramos de bromo, seguidos por una  
segunda adición de 32 gramos de bromo a 25-30°C durante  
20 65 minutos. La solución resultante se agitó a la tempera  
tura ambiente durante dos días, después de lo cual se eva  
poró el disolvente dejando 90,8 gramos de residuo. El re  
siduo se puso en digestión con etanol caliente (46,1 gra  
mos de insolubles) y seguidamente se lixivió con éter ca  
liente para dar 24,9 gramos de octabromuro de dicinamala  
25 cetona, p.f. 191-192°C.

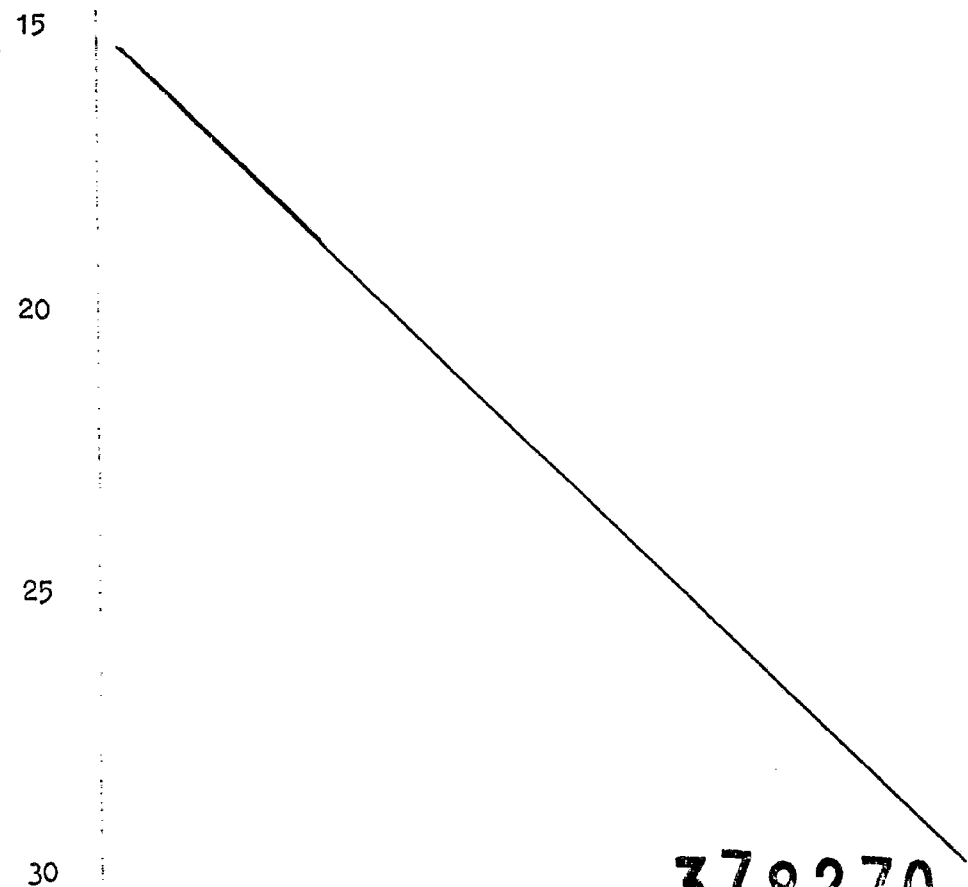
EJEMPLO X

Se evaluaron los productos de los Ejemplos I,  
VII, VIII y IX como agentes autoextinguibles para un copo  
límico expandible de estireno y acrilonitrilo que tenía  
30 11.5.70.

378270



un contenido en estireno de 71% en peso, de la manera siguiente: En una serie de cápsulas de 7,5 cm x 7,5 cm de polietileno de 6,25 dm de profundidad, se cargaron 5 gramos de partículas expansionadas de copolímero, el compuesto de bromo, el sinergista de peróxido (en forma de solución al 2,5% en n-pentano), y suficiente cloruro de metilo para disolver el polímero. Se agitó esta mezcla hasta conseguir uniformidad, y se dejó que se evaporasen los disolventes de las cápsulas. El residuo (una espuma grosera) se puso en ignición y se ensayó en cuanto a autoextinguibilidad, de la manera descrita en el Ejemplo II. Los resultados de los ensayos de autoextinguibilidad se muestran en la Tabla IV.



6.7.72  
MCM

11.5.70.

TABLA IV

Experimento Núm.	Agente A.E., 5%	Sinergista (1), partes	Combustión Vertical del Agente A.E., seg.
X - 1	octabromuro de dicinamalacetona	0,0	1, 3, 2, 5, 2
X - 2	idem	0,5	1, 3, 2, 2, 1
X - 3	tetrabromuro de cinamalacetofenona	0,0	1 1/2, 1, 1 1/2, 1 1/2, 1
X - 4	idem	0,5	1/2, 1, 1/2, 1/2, 1/2
X - 5	dibromuro de benzalacetonaftona	0,0	2,2,1 1/2, 2, 1 1/2
X - 6	idem	0,5	1, 2, 2, 1, 1 1/2
X - 7	ninguno	0,0	completamente quemado
X - 8	tetrabromuro de dibenzalacetona	0,0	2,2,1 1/2, 1
X - 9	idem	0,5	1 1/2, 2, 1 1/2, 1, 1 1/2

(1) El sinergista empleado fue 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexino-3

378270

19 MAY



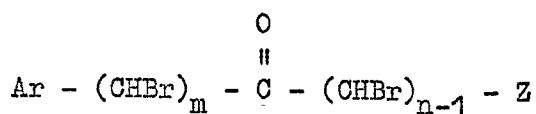
19



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para hacer autoextinguible un polímero orgánico sólido, normalmente susceptible de quemarse, que comprende incorporar en él una cantidad efectiva de un compuesto que tiene la fórmula general



10 donde Ar es fenilo, naftilo o tetraalilo, Z es fenilo, naftilo, tetraalilo o alcoholilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; m tiene un valor de 2 a 4 y n tiene un valor de 1 a 5.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero orgánico se elige del grupo constituido por poli(alfa-olefinas), poli(vinil-aromáticos), poli(diolefinas conjugadas) y copolímeros de los mismos.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha cantidad es de aproximadamente 0,1 a 15%, en peso, con respecto al polímero.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero orgánico es un polímero poli

20  
11.5.70.

378270



(vinil-aromático) elegido del grupo que consiste en poliestireno, poli(cloroestireno) y un copolímero de poliestireno y acrilonitrilo que tiene una pequeña proporción de acrilonitrilo.

5                    5.- Un procedimiento para hacer autoextinguible un polímero orgánico sólido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10                   Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUL. 1972

P.A.

Alberto de Elzoburu  
Por poder

6.7.72  
MCM

- 27 -

378270