

Case "MN.1064"

378397



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE C-08
SUBCLASE F

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS Y/O COPOLIMEROS DE ESTIRENO AUTOEXTINTORES", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros y/o copolímeros de estireno autoextintores de la llama, que contienen como aditamentos autoextintores uno o más compuestos bromurados.

5. La expresión "material autoextintor" sirve para indicar un material que, puesto en contacto con una llama verdadera, arde pero cesa instantáneamente de arder tan pronto como se le separa de la llama.

10 Se sabe que para hacer autoextinguibles los materiales poliméricos que contienen estireno combinado quími-

378397



camente se usa, entre otros recursos, la adición a estos últimos de sustancias que contienen halógenos, en cantidades que varían según el tipo de material polimérico y el tipo y el contenido de halógenos del aditivo en cuestión.

5. Cuando se usan compuestos clorados, es necesario, para que el material polimérico así tratado pueda ser considerado autoextintor, que tenga un contenido de cloro del 10 al 20%. Cuando se usan compuestos bromurados, un contenido final de bromo de 2 a 6% resulta ya suficiente para hacer autoextinguible el material polimérico.
10. Para obtener polímeros y/o copolímeros con buen grado de homogeneidad, la adición de compuestos provistos de bromo se efectúa por lo general durante la etapa de polimerización, o sea durante la preparación del propio polímero.
15. Esta adición en la etapa de polimerización (es decir, al monómero antes de empezar la reacción, o la mezcla reaccional durante el curso de la polimerización) es por lo general muy difícil y en muchos casos prácticamente imposible, por cuanto la mayoría de los compuestos bromurados que se conocen ejercen acción negativa sobre la rapidez de reacción y causan un fuerte descenso del peso molecular del polímero que se está formando gradualmente, hasta volver imposible la producción y la utilización de dicho polímero.
20. Así pues, objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros y/o copolí-
- 25.

= 3 =

378397



meros de estireno autoextinguibles, por el empleo de uno o más compuestos bromurados en calidad de agentes autoextintores de la llama, procedimiento que está completamente exento de los inconvenientes y desventajas que se han descrito antes.

5. Este y otros objetos todavía se logran por un procedimiento para la preparación de polímeros y/o copolímeros de estireno en el cual, de acuerdo con este invento, se utilizan agentes autoextintores constituidos por bromo-fluoro-alcanos de la fórmula general



en la que para $n = 1$, $x+y = 4$; para $2 \leq n \leq 8$, $x+y = 2n + 2$, mientras en todo caso la relación y/x es siempre superior a la unidad.

15. Entre los compuestos que presentan una fórmula englobada en la fórmula general (I), han demostrado ser particularmente convenientes CF_2Br-CF_2Br , $CF_2Br-CFBr-CF_3$ y otros compuestos semejantes.

20. En efecto, se ha comprobado, sorprendentemente, que los polímeros y copolímeros de estireno preparados utilizando, de acuerdo con este invento, compuestos del tipo (I) se caracterizan por muy alta capacidad autoextintora, junto con un peso molecular suficientemente elevado para los usos a que se destinan estos materiales. Además, estos materiales se caracterizan por excelente aspecto superficial.

378397



La cantidad de los compuestos del tipo (I) que ha de añadirse a los polímeros y/o copolímeros de estireno durante la etapa de polimerización, para obtener materiales poliméricos autoextinguibles, varía dentro de amplios límites, dependiendo, 5. en realidad, del tipo de compuesto (I) que se emplea.

En general, cantidades de los compuestos del tipo (I) comprendidas entre 0,1 y 10 partes en peso por 100 partes en peso de monómero son más que suficientes para conferir propiedades autoextintoras a los polímeros y/o copolímeros de estireno así obtenidos. 10.

Dentro del ámbito de este invento, la expresión "polímeros y / o copolímeros de estireno" se usa para indicar productos de polimerización de estireno y/o de sus derivados de sustitución en el núcleo y/o en el grupo vinílico, solos 15. o en mezcla mútua y/o con otros compuestos insaturados del tipo vinílico y/o vinilidénico.

Como ejemplos de derivados substituidos del estireno, cabe reseñar el alfa-metilestireno, los alquil-estirenos (como el metil-estireno y el etil-estireno), los haloestirenos 20. (como el cloro-estireno y el dicloro-estireno) y otros compuestos semejantes.

Como ejemplos de monómeros distintos del estireno que no obstante pueden copolimerizarse con él cabe señalar el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los ésteres alquílicos 25. del ácido acrílico y/o metacrílico, etc.

= 5 =
378397



- Los compuestos del tipo (I) pueden usarse también provechosamente para conferir propiedades autoextintoras a los polímeros y/o copolímeros de estireno con gran resistencia al choque que, como se sabe, se obtienen polimerizando estireno
5. (y/o sus derivados de sustitución, solos o en mezcla con otros compuestos insaturados del tipo vinílico y/o vinilidénico, según se ha citado antes) en presencia de caucho sintético o natural. Entre otros productos cabe citar, con fines puramente ejemplares, el poliestireno antichoque y los copolí-
10. meros de estireno-butadieno-acrilonitrilo, conocidos corrientemente como ABS.

- Alternativamente, pueden obtenerse polímeros y/o copolímeros de estireno de gran resistencia al impacto partiendo de polímeros y/o copolímeros de estireno autoextinguibles
15. preparados según este invento, mezclados con polímeros y/o copolímeros de estireno antichoque no autoextinguibles.

Los ejemplos que siguen se dan con el fin de ilustrar más claramente la idea conceptual del invento.

EJEMPLO Nº 1

20. Se preparó una solución generatriz constituida por 0,09 partes en peso de perbenzoato de butilo terciario en 100 partes en peso de estireno monómero.

A diferentes porciones de 100 partes en peso de esta solución, se añadieron compuestos autoextinguibles del



tipo y en la cantidad que se informa en la Tabla I que sigue. La polimerización se efectuó en frascos de vidrio que, después de lavado con nitrógeno, se cerraron herméticamente. Estas botellas cerradas se colocaron en un baño termostático

5. cuya temperatura se reguló de la manera siguiente:

por 9 horas a 85 ° C

" 4 " " 95° C

" 3 " " 100° C

" 1 " " 105° C

10. " 1 " " 115° C

" 2 " a 125° C

Al final de la polimerización se molió a fondo el contenido de cada frasco. Con el polvo así obtenido se preparó una placa por moldeo de compresión, empleando un molde de 15. 200 x 200 x 6,2 milímetros y calentando el conjunto con 10 minutos a 135°C. De la placa resultante se prepararon por fresado probetas de ensayo para medir la capacidad autoextintora; estas probetas median 12,7 x 6,35 x 127 mm.

La determinación se efectuó según la norma ASTM D 20. 635:56 T, modificada tal como se expone a continuación.

Las probetas del tipo mencionado antes, con inclinación de 45°C, se fijaron con grapas en un extremo. Sobre las probetas se señalaron dos cotas de referencia, distanciadas entre sí de 76 mm y cada una a distancia de 25,4 mm del extremo 25. más cercano.

Para efectuar la prueba, se acercó el extremo libre de la probeta a un mechero Bunsen y se dejó arder la probeta

378397



hasta que la llama se acercó a la primera cota; se apartó entonces el mechero Bunsen y se dejó arder la probeta hasta la extinción del fuego. Luego se midió el trecho de probeta quemado a partir de la segunda cota y el tiempo empleado en la combustión. El material es tanto más autoextinguible cuanto más próxima es la distancia medida a la distancia teórica mínima (0 mm) y cuanto mayor es la rapidez de extinción de la llama.

5. Además, para cada prueba se determinaron para los polímeros así obtenidos algunas de las características físico-químicas y, más particularmente, el peso molecular, según Staudinger, del polímero en cuestión, la cantidad porcentual del estireno monómero residual y la cantidad porcentual de polímero soluble en metanol.

10. El peso molecular se determinó a base de las mediciones de la viscosidad específica, a 25°C, de una solución del polímero en tolueno (2 g/litro), utilizando la ecuación $M = 2,89 \cdot 10^5 \eta$, que liga el peso molecular M con la viscosidad específica η .

15. La cantidad porcentual de estireno residual se determinó por análisis espectrofotométrico.

20. En la Tabla I que sigue se resumen los resultados obtenidos.

378397



TIPO DE PRUEBA		A	B	C	D	E	F	G
ADITAM ENTO AUTO- EXTIN- TOR	Fosfato de tris- -2,3-dibromo- propilo; % en peso de estireno	-	2	4	-	-	-	-
	CF ₂ Br-CF ₂ Br; % en peso de estireno	-	-	-	1	1,5	2	4
CARAC- TERIS- TICAS FISI- COQUI- MICAS	Peso molecu- lar	71900	57700	59300	66100	66000	59500	57500
	Estireno mo- nómero resi- dual, %	2,5	3	1,1	1,4	2	2,5	1,5
	Solubilidad porcentual en metanol	3,0	4,8	5,2	3,2	4,5	5,3	6
AUTO- EX- TIN- CION	Longitud de la probeta quemada, en mm	76	76	0	76	34	1	0
	Rapidez de combustión, en mm/se- gundo	23	19	0	17	17	16	0
	Evaluación	arde	arde	no arde	auto- extin- gui- ble	auto- extin- gui- ble	auto- extin- gui- ble	no arde

= 9 =

378397



Las pruebas A, B y C se dan para comparación, mientras que las pruebas D a G ilustran el uso de un agente autoextintor según este invento.

5. Más particularmente, la prueba A se refiere a un proceso de polimerización en ausencia de cualquier agente autoextintor y se ha incluido único con el fin de informar de las propiedades de todo agente autoextintor.

10. Las pruebas B y C atañen en cambio a procesos de polimerización en presencia de dos cantidades diferentes de un agente autoextintor de tipo conocido, constituido por el fosfato de tris-2,3-dibromopropilo.

15. Después de una comparación de los resultados de las pruebas B y C con los de las pruebas D a G, se ve que el agente autoextintor según este invento muestra una considerable acción autoextintora incluso cuando se le usa en cantidades tales que, con los agentes autoextintores usuales, se produce generalmente combustión completa. Además, el peso molecular no aparece rebajado apreciablemente y se mantiene a valores suficientemente altos para los usos a que se destinan estos polímeros.
- 20.

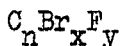


378397

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 15341-A/69 del 10 de Abril de 1969.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros y/o copolímeros de estireno autoextintores, con el uso de uno o más compuestos bromurados como agentes capaces de conferir propiedades autoextintoras al material polimérico, caracterizado por polimerizarse estireno o mezclas monoméricas que contienen estireno en presencia de un agente autoextintor, a lo menos, de la fórmula general:
- 10.



donde para $n = 1$, $x+y = 4$ y para $2 \leq n \leq 8$ $x+y = 2n+2$, con la relación y/x siempre mayor que la unidad.

- 15. usándose dichos compuestos bromurados en cantidades que varían de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de estireno o de mezclas monoméricas que contengan estireno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto bromurado en cuestión es CF_2Br-CF_2Br .

- 20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto bromurado en cuestión es $CF_2Br-CFBr-CF_3$.

378397



4. Procedimiento para la preparación de polímeros y/o copolímeros de estireno autoextintores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Abril de 1970

p.a.

JAIÑE IGERN

P. P.

~~ROQUE SANZ HERRERO~~