

A1 421233 760401 C08L 27/06



421233421233

PATENTE DE INVENCION

F.C.-6-10-75

File: WGT-312.740.

Int. Cl.: 308K

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA PROPENSIDAD DE GENERAR HUMO AL QUEMARSE DE COMPOSICIONES RESINOSAS

Solicitante: ARMSTRONG CORK COMPANY, entidad norteamericana, residente en Lancaster, Pa.17604, EE. UU. de América.

5. La propensidad de composiciones de homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros de poli(cloruro de vinilo), que contienen resina, incluyendo cauchos poli(cloruro de vinilo) modificados, que producen humo tras su exposición al fuego, se reduce grandemente por la adición de -



- cantidades efectivas de óxido férrico. Cantidades en exceso de 0,5 %, y preferentemente en exceso de 5 %, basadas en el peso de la resina de poli(cloruro de vinilo) o resina o caucho poli(cloruro de vinilo), modificado, actúan como supresores efectivos de humo. Adicionalmente, la combinación de óxido férrido con compuestos metálicos hidratados resulta en composiciones que contienen homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros que tienen características ambas de baja propagación de humo y de llama.
- 5.
10. La invención se relaciona generalmente con el campo de ignifugacidad y específicamente a composiciones de homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros que contienen resinas que generan menos humo y menos propagación de llamas tras su exposición al fuego.
15. La adición de trióxido de antimonio a composiciones resinosas incluyendo los que contienen homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros con el objeto de impartir ignifugacidad y características de poco humo, es conocida por la Patente USA núm. 3.360.441. El uso de carbonatos metálicos incluyendo carbonatos de magnesio en composiciones químicas secas para extintores de fuego también es conocido por la Patente USA núm. 3.172.852, y el uso de varios óxidos incluyendo óxido férrido para ayudar a formar un chamuscado cuando una poliamida está en su temperatura de pirólisis es conocido por la Patente USA núm. 3.418.267.
- 20.
25. La reciente evaluación de los productos de pirólisis de poli(cloruro de vinilo) incluyendo homopolímeros y copolímeros copolimerizados con cantidades inferiores de monómeros tal como acetato de vinilo y polipropileno ha demostrado que entre los productos principales están benceno
- 30.

421233

- 3 -



- y tolueno, ambos conocidos como contribuidores de humo. Ahora se ha encontrado que la adición de pequeñas pero efectivas - cantidades de óxidos férricos a composiciones de poli(cloruro de vinilo)- conteniendo resinas, incluyendo homopolímeros
5. de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros conteniendo grandes cantidades de cloruro de vinilo reducen significativamente la cantidad de benceno y tolueno emitido durante la pirólisis y aparentemente cataliza la degradación a otros compuestos tal como incrementar la cantidad de hidrocarburos C_1-C_6
10. alifáticos formados a expensas de benceno e hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular.
- Sabiendo que benceno e hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular son generadores principales de humo durante fuegos, aparentemente existe una relación entre el humo emitido de composiciones que contienen poli(cloruro de vi
15. nilo) y la cantidad de benceno y tolueno emitido, las composiciones combinadas con óxido férrico emitiendo cantidades significativamente inferiores de benceno e hidrocarburos de alto peso molecular y cantidades significativamente inferiores
20. de humo. Cuando, adicionalmente, composiciones de homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, conteniendo resinas, se combinan con cantidades efectivas de compuestos metálicos hidratados, la relación de propagación de llamas de la composición así combinada, al mismo tiempo,
25. se reduce y las composiciones aparecen significativamente mas resistentes al fuego. De este modo, la combinación de óxido férrico y compuestos metálicos hidratados como aditivos para composiciones resinosas de homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros resulta en significativamente mas
30. compuestos de ignifugacidad que tienen tendencias de crear hu-



mo significativamente inferiores en caso de fuego.

La evaluación de los productos de pirólisis de poli(cloruro de vinilo) se puede resumir del siguiente modo.

5. Se prepararon una serie de muestras que contenían resina de homopolímero de poli(cloruro de vinilo) (Diamond 450) y dos partes, por cada cien partes de resina, del estabilizador maleato de dibutilestanoibisocilo. Una segunda
10. serie de pruebas se prepararon conteniendo la resina de homopolímero de poli(cloruro de vinilo) (Diamond 450) y dos partes, por cien partes en peso de resina, del estabilizador maleato de dibutilestanoibisocilo y dos partes, por cien partes en peso, de resina de óxido férrico. Se pirolizaron unas muestras, cuidadosamente pesadas, de las formulaciones,
15. y se midieron por altura máxima las cantidades de ácido clorhídrico liberado por el polímero. La cantidad de ácido clorhídrico liberado durante la pirólisis de poli(cloruro de vinilo) demostro ser cuantitativa. Esto era cierto estando el aditivo óxido metálico presente o no, aunque la pirólisis de
20. la resina homopolímera de poli(cloruro de vinilo) que contenía las doa partes en peso de óxido metálico por cien partes en peso de resina mostró una ligera disminución en la cantidad de ácido clorhídrico emitido, que podría ser debido a la cantidad de ácido clorhídrico absorbido por el óxido metálico. El pequeño cambio en la cantidad de ácido clorhídrico emi-
25. tido demuestra claramente que los productos orgánicos de pirólisis no cambian de modo que se formen cantidades superiores de aromáticos clorinados.
30. Muestras estándar y aquellas conteniendo el aditivo óxido férrico se pirolizaron en aire y heleo, y en ambos



- casos se separaron los productos de pirólisis en dos columnas, el primero en una columna Q de parapak, que separa la fracción $C_1 - C_7$, y el segundo una columna dexsil de 6,4 m, que separa las fracciones $C_6 - C_{12}$. Una comparación de las muestras que contenían óxido férrico con las muestras estándar muestra que, para el polímero que contiene metal, todos los otros productos incrementan en relación con benceno. Benceno, tolueno y naftaleno muestran una considerable disminución para los polímeros que contienen óxido férrico con relación al estándar. En general, el resultado neto de la adición de pequeñas cantidades de óxido férrico a homopolímero de poli(cloruro de vinilo) en la reacción de degradación del polímero es incrementar la cantidad de hidrocarburos $C_1 - C_6$ alifáticos formados a costa de benceno e hidrocarburos aromáticos de peso molecular mas alto.

- Aunque la cantidad de humo de las muestras de poli(cloruro de vinilo) que contienen óxidos metálicos mostraron una disminución significativa, la inflamabilidad de las muestras no. Esto era de esperar por la norma de pirólisis debido a que la cantidad de hidrocarburos ligeros, buenos combustibles, incrementados con relación a la cantidad de combustibles pobres, los hidrocarburos aromáticos (generados de humo). El análisis de la pirólisis de las mezclas poli(cloruro de vinilo) por cromatografía de gas mostró la reducción de las cantidades de benceno y tolueno generadas en aproximadamente un 40 - 50 % cuando se pirolizan aquellas muestras que contienen el óxido férrico; esto, correlacionado con una reducción de humo de unos 40 - 50 % utilizando la cámara de humo NBS para aquellas muestras en que óxido férrico estaba presente.



- Generalmente, hemos encontrado que la incorporación de óxido férrico, al formar composiciones resinosas que contienen resinas homopolímeras de poli(cloruro de vinilo) y depolímeras, particularmente resinas poli(cloruro de vinilo) plastificadas y cauchos poli(cloruro de vinilo) modificados, reduce significativamente la propensidad de estas composiciones de generar humo al quemarse, y evaluación adicional de composiciones compuestas de poli(cloruro de vinilo) y composiciones resinosas que contienen mezclas de poli(cloruro de vinilo) con otros materiales resinosos confirmaron lo anterior. Para reducir significativamente la propensidad de las composiciones resinosas para generar humo al quemarse, se prefiere incorporar, al formar composiciones, de 0,5 a 75 partes en peso de óxido férrico, basados en 100 partes en peso de resina. Se consigue una reducción marcada en la densidad de humo a niveles del 5 % o mas de Fe_2O_3 .

- La propagación de llamas de las composiciones de esta invención también se reducen materialmente por la incorporación, al formar, aparte del óxido férrico, de entre 5 y 200 partes en peso de un compuesto metálico hidratado, basado en el peso total de los componentes resinosos en las composiciones. En particular, se ha encontrado que compuestos hidratados de carbonato de magnesio conteniendo cinco o seis aguas de hidratación son particularmente efectivos en reducir la propagación de llamas de tales composiciones resinosas mientras que aun consiguen la reducción significativa en humo por la incorporación del óxido férrico. Otros compuestos metálicos hidratados, tal como trihidrato de aluminio, igualmente reducen la propagación de llamas de estas composiciones, aunque el uso de carbonatos de magnesio hidratados



proporcionan composiciones con propagación de llamas reducidas sobre una gama mas amplia de temperatura.

Los siguientes ejemplos serviran para ilustrar mas ampliamente la invención.

5.

EJEMPLOS - 1 - 14 -

Se preparó una muestra principal de los siguientes ingredientes:

	<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
10.	Paracril OZO-50 (una mezcla al 50-50 de homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y un caucho de acrilonitrilobutadieno con aproximadamente 30 % de acrilonitrilo y 70 % de butadieno)	200,0
	EPO (aceite de soja epoxidizado)	8,0
	Admex 710 (aceite de soja epoxidizado)	16,0
15.	Termaz - negro de carbón (medio termal)	40,0
	Santicizer 160 (ftalado de butilbencilo)	20,0
	Ftalato de di-2-etilhexilo	24,0
	Trióxido de antimonio (Sb_2O_3)	13,3

20.

El caucho poli(cloruro de vinilo) modificado fue añadido primeramente a un mezclador Banbury y los restantes ingredientes, incluyendo óxido férrico y carbonato de magnesio hidratado en las cantidades indicadas en la Tabla I, se añadieron incrementalmente con mezclado a fondo hasta una temperatura de aproximadamente 138 a 150°C. Después de mezclar a fondo, la mezcla se laminó en un molino de caucho de dos rodillos y se enfrió.

25.

Se preparó la muestra principal así formada mezclando 482 partes en peso de la muestra principal con 1,0 partes en peso de difenilguanidina, 2,5 partes en peso de dietildi-

30.



- tiocarbamato de cinc, 8 partes en peso de azufre "spider", un azufre de buen grado, y 44 partes en peso de Cellogen-OT [p,p'-oxibis(bencenosulfonilhidracida)] en un mezclador Banbury a una temperatura máxima de 66°C hasta que se consigue una buena mezcla de los ingredientes. Entonces esta mezcla se laminó en un molino de caucho de dos rodillos y se enfrió. Entonces se volvió a pasar por molino y se calentó y se estragaron (a 43°C) tiras que se alimentaron directamente a un extrusionador. El caucho compuesto poli(cloruro de vinilo)
5. modificado se extruyó como una lámina de aproximadamente 0,66 cm de espesor. La lámina se enfrió, se cortó en muestras de aproximadamente 24,4 x 12,2 cm y las muestras se expandieron y curaron en un horno para proporcionar láminas de caucho celularmente modificadas de aproximadamente 1,42 cm de espesor. El ciclo de curado utilizado en el horno fue cinco minutos a 104°C, una subida de 20 minutos hasta 150°C y un curado final a 150°C durante cinco minutos.
10. Las láminas celulares curadas se recortaron a un espesor de 1,27 cm y se cortaron a tamaño apropiado de muestra para pruebas de humo y propagación de llamas. Las muestras para la prueba de humo eran cuadrados de 7,62 cm y los probados para relación de propagación de llamas de 9,53 cm de ancho y 76,2 cm de largo.
15. La Tabla I, reproducida a continuación, detalla las cantidades de óxido férrico (óxido rojo de hierro NR 4284 de Charles Pfizer and Company) y carbonato de magnesio hidratado añadido al formar las muestras probadas de caucho de poli(cloruro de vinilo). Relaciones de propagación de llamas y densidades de humo, así como muestras de densidades se detallan para cada uno de los ejemplos.
20. 25. 30.



421233 ABLA I

EJEMPLO	% EN PESO		30/30 PRUEBA DE TUNEL	N.B.S. HUMO Dm (Corr.)	PRUEBA Densidad
	Fe ₂ O ₃	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	FSR		
1	—	—	113	584	5.0
2	0.25		111	606	5.9
3	0.50		109	583	5.1
4	2.0		109	547	5.1
5	5.0		104	439	5.3
6	10.0		91	367	5.2
7	15.0		87	344	5.0
8	30.0		83	356	5.0
9	60.0		77	215	4.8
10(3)	10.0		96	355	5.3
11	5.0	20.0	85	400	5.0
12	5.0	10.0	99	388	5.1
13	10.0	20.0	84	415	5.2
14	10.0	10.0	86	372	4.9

(1) FSR es una medida de la relación de propagación de llamas conseguida en una Prueba de Tunel 30/30, una prueba standard detallada en la Revista de Plasticos Celulares de 1967, en un artículo de M. M. Levy, titulada "Procedimiento Simplificado para Determinar Propagación de Llamas".

5.

(2) "Procedimiento para Medir Humo de Materiales en Combustión" por D. Cross et al; A.S.T.M. Special Technical Publication No. 422 (1967). Medidas efectuadas con Model-5800, Aminco-NBS Density Chamber, American Instru



ment Company (valor medio de 3 pruebas).

5. (3) El ejemplo 10 se preparó de una muestra principal en que la cantidad de negro de humo se redujo de 40 partes a 30 partes en la muestra principal para proporcionar un nivel de material de carga equivalente al testigo (ejemplo 1) y para demostrar que la reducción en humo no es de bida al nivel de material de carga (Fe_2O_3 mas negro de humo) pero al nivel del Fe_2O_3 presente.

10. Los ejemplos 1 a 14 muestran claramente que la pro pensidad de producir humo de composiciones poli(cloruro de vinilo) que contienen resina pueden reducirse dramáticamente añadiendo cantidades efectivas de Fe_2O_3 a las composiciones. Adicionalmente, las relaciones de propagación de llamas de estas composiciones pueden reducirse al mismo tiempo añadiendo cantidades efectivas de un compuesto metálico hidratado. Esto es algo sorprendente a la vista del nivel de trióxido de antimonio (un supresor de humo del arte anterior) pre sente en todas las composiciones probadas.
- 15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarla 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 se refiere a una solicitud de Patente,
25. presentada en Norteamérica, bajo el número Ser. No. 312.740 de 6 de diciembre de 1972, acogiéndose por lo tanto a los be neficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento,
30. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años

De



en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA PROPENSIDAD DE GENERAR HUMO AL QUEMARSE DE COMPOSICIONES RESINOSAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para reducir la propensidad de generar humo al quemarse, de composiciones resinosas, en especial de aquéllas que contienen homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, caracterizado porque comprende adicionar aproximadamente entre 0,5 y 75 partes en peso de Fe_2O_3 por 100 partes en peso de resina a la resina.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de Fe_2O_3 añadida es superior a aproximadamente 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de resina.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el componente de resina consiste esencialmente de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) o copolímero plastificado que contiene una mayor proporción de cloruro de vinilo.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la resina es una composición de caucho poli(cloruro de vinilo) modificado.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se adicionan entre 5 y 200 partes en peso de un compuesto metálico hidratado, juntamente con el Fe_2O_3 .
30. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho caucho es un caucho de acrilonitrilo-butadieno modificado con poli(cloruro de vinilo) y porque el compuesto metálico hidratado es un carbonato de magnesio hidratado que contiene un grado de hidratación

Rg



superior.

7ª.- Procedimiento para reducir la propensidad de general humo al quemarse de composiciones resinosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 6 DIC. 1973

Madrid,

ARMSTRONG CORK COMPANY.

L. ALONSO PÉREZ Y CROSET
S. de Fomento de la Industria Farmacéutica

1
Pg