



10 ES	11 NUMERO 452.211	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 8-10-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 45 223.7	9 de Octubre de 1.975	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L, C08K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO TERMOPASTICOS A BASE DE POLIMERIZADOS DE ESTIRENO.

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Helmut Fleig, Dr. Helmut Hagen, Dr. Herbert Naarmann, Dr. Klaus Penzien.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La invencion se refiere a compuestos de moldeo termo-
plásticos a base de polimerizados de estireno, prefe-
rentemente polimerizados de estireno espumados que se
hicieron incombustibles mediante un compuesto de bromo
orgánico.

5

Se sabe que las sustancias conteniendo halógeno se pueden
emplear como agentes ignífugos. Para lograr un efecto satis-
factorio es preciso adicionar cantidades relativamente grandes
de sustancias conteniendo halógeno. Sin embargo, esta medida
perjudica las propiedades mecánicas de los polimerizados.

10

Se sabe además que el efecto ignífugo de los compuestos de
bromo orgánicos se puede mejorar adicionándoles unos peróxidos
orgánicos. Estos tienen sin embargo la desventaja de que son
tóxicos y que a veces se descomponen en forma explosiva.

15

En la publicación de solicitud de patente alemana DAS 12 55 302
se describe el empleo de polímeros y oligómeros del p-diiso-
propilbenceno como sustancia sinérgica para agentes ignífugos
conteniendo bromo. Resulta desventajoso que estos productos
insolubles son sólidos en estado de agregado lo que dificulta
el mezclarlos con el sustrato a proteger. J. Eichhorn afirma
en el Journal of the Applied Polymer Science 8, página 2504
(1964) que también son eficaces el azodiisobutironitrilo
y el azodiciclohexanonitrilo. Sin embargo, estos productos
así como sus productos de descomposición son fuertemente
tóxicos porque existe la posibilidad que se separe ácido

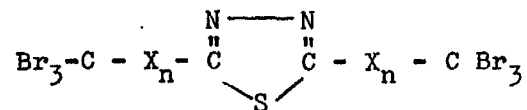
20

25

cianhídrico. Además, ya que los polvos son relativamente poco solubles es difícil dosificarlos y distribuirlos homogéneamente en las sustancias termoplásticas.

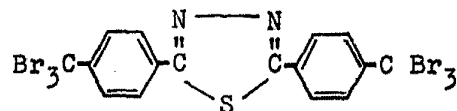
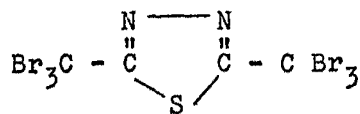
5 La invención tuvo por cometido desarrollar sustancias que son más eficientes que los agentes ignífugos conteniendo bromo conocidos y que no tienen las desventajas mencionadas.

10 El objeto de la invención preparando compuestos de moldeo termoplásticos a base de polimerizados de estireno que contienen un compuesto de boro orgánico de la fórmula general



en la que X significa radicales alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con 1 a 12 átomos de carbono y n es 0 ó 1.

15 Como compuestos de la fórmula mencionada entran en consideración por ejemplo:



Estos nuevos compuestos de bromo se pueden preparar p.ej. haciendo reaccionar hidracina con aldehidos (p.ej. acet-aldehido) y azufre y bromando a continuación.

5. Resulta ventajoso introducir los derivados de bromo en forma disuelta. Los compuestos deberán ser lo menos volátiles posible y difícilmente descomponibles, es decir su punto de fusión deberá hallarse preferentemente por encima de 200°C.

10. Como polymerizados de estireno entran en consideración el poliestireno y los copolimerizados del estireno con hasta un 50 por ciento en peso en comonomeros. Los comonomeros pueden ser p.ej. el α -metilestireno, el acrilonitrilo, así como los ésteres de ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono. También entran en consideración
15. los polymerizados de estireno antichoque que se obtienen polymerizando estireno en caso dado conjuntamente con acrilonitrilo, en presencia de polymerizados de butadieno, isopreno, etileno/propileno o éster acrílico parecidos a caucho, por ejemplo poliestireno antichoque con un 2 a 10 por ciento
20. en peso de polibutadieno, polymerizados de etileno-butadieno-estireno con un 5 a 30 por ciento en peso de polibutadieno o polymerizados de etileno-estireno-acrilonitrilo con un 10 a 40 por ciento en peso de poliacrilato.

- Tienen especial importancia los compuesto de moldeo que se prestan para la obtención de materiales espumados auto-apagantes. Como agente expansivo contienen preferentemente compuestos orgánicos líquidos o gaseosos que no disuelven el polimerizado y cuyo punto de ebullicion está por debajo del punto de plastificación del polimerizado, p.ej. los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, o los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, diclorodifluorometano ó 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. Es conveniente emplear un 3 a 10 % en peso de agente expansivo, referido al polimerizado de estireno. Para más detalles véase Kunststoffhandbuch, tomo V, "Polystyrol editorial Carl Hanser, capítulo 6; "Polystyrol-Schaumstoffe".
- Como compuestos de bromo orgánicos se emplean preferentemente los tiadiazoles arriba mencionados que contienen más del 40 % en peso de bromo. Estos compuestos son especialmente apropiados porque son poco volátiles y actúan en un grado no reducido de plastificantes y porque no tienen un olor molesto. Los compuestos de bromo se emplean en una cantidad tal que los compuestos de moldeo tengan un contenido en bromo de por lo menos un 0,1 y, no más del 5 %. Los compuestos contendrán preferentemente entre 0,5 y 3 % en peso de bromo.

Los compuestos de moldeo pueden contener otros agentes ignífugos o sinérgicos, así como otros componentes, p.ej. cargas, pigmentos de color, agentes deslizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, agentes protectores al envejecimiento, estabilizadores, o aquellos compuestos que favorecen la formación de espuma.

Los compuestos de bromo orgánicos se pueden incorporar en el plástico mediante un rodillo, en una extrusionadora o en una amasadora. Es asimismo posible recubrir la superficie de los polimerizados de estireno finamente particulados con los compuestos de bromo. En numerosos casos se han adicionado a los monómeros ya antes de la polimerización. Por ejemplo en la obtención de películas coladas también se pueden agregar los polímeros junto con el compuesto de bromo a una solución del plástico y evaporar el disolvente.

Los compuestos de moldeo se pueden obtener en forma de partículas finas, p.ej. como perlas, en forma de granulado o en forma de partículas gruesas tal y como se obtienen moliendo polimerizados preparados en ausencia de disolventes. Las partículas tendrán ventajosamente un diámetro de 0,1 a 6 mm, preferentemente de 0,4 a 3 mm.

Los compuestos de moldeo se pueden elaborar por ejemplo por inyección, extrusión o sinterización dando cuerpos de moldeo o perfiles autoapagantes. Puesto que tienen un contenido

relativamente bajo en compuestos de halógeno, los compuestos de moldeo de la invención presentan un punto de plastificación que no se diferencia mucho de él de los polimerizados de partida.

5 Resulta ventajoso que estos compuestos de bromo se pueden emplear sin adicionarles los compuestos azo o peróxidos de efecto sinérgico. Además, los compuestos de moldeo permanecen auto-apagantes aún cuando se almacenan durante un tiempo más largo a temperaturas más elevadas.

10 Los cuerpos de moldeo autoapagantes que se obtienen a partir de los compuestos de moldeo se ensayan en la siguiente forma:

Para ensayar los compuesto de moldeo sin espumar se exponen cuerpos de moldeo con las dimensiones 0,1 x 10 x 30 cm, para ensayar los compuestos espumados aquellos con las
15 dimensiones 0,5 x 15 x 40 cm durante 5 segundos a una llama de gas de una altura de llama de 40 mm y, a continuación, se retira la llama con un movimiento lento. El tiempo que tarda el cuerpo de moldeo hasta apagarse representa la medida para su ininflamabilidad. Los compuestos
20 de moldeo que no se hicieron difícilmente inflamables o solamente en forma insatisfactoria queman completamente al retirarlos de la llama. La ventaja especial, cuando se emplean los compuestos de bromo según la invención consiste primero en su elevada eficiencia en ausencia de aditivos

5. sinérgicos, tales como derivados azo o peróxidos, y segundo en que con una proporción en bromo comparable se logran tiempos de autoextinción considerablemente más favorables. Además se logra reducir el goteamiento notablemente cuando se emplean los derivados de bromo de la invención.

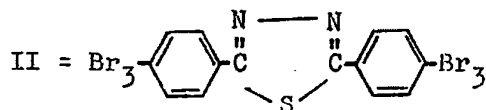
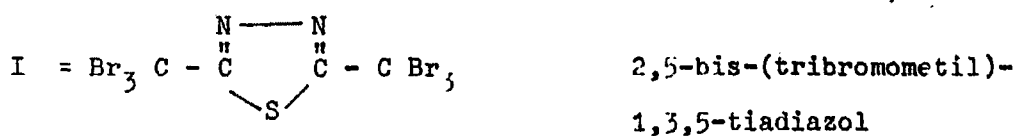
Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplos 1 a 15

10 Se disuelven cada vez 30 partes de un polimerizado de estireno y 0,3 partes de un compuesto de bromo en 100 partes de cloruro metilénico. A la solución se agregan 3 partes de pentano. A continuación se vierte la solución sobre un plato de vidrio y se hace evaporar el cloruro metilénico a temperatura ambiente. El pentano permanece homogéneamente
15 distribuido en la mezcla. La lámina así obtenida se espuma en vapor de agua de 100°C y se seca al vacío a 35°C durante 12 horas. Las láminas de plástico espumado obtenidas se ensayan según el método arriba descrito en cuanto a su difícil inflamabilidad. Los resultados figuran en la tabla. Como
20 sustancias sinérgicas se emplearon el azodisobutironitrilo (y) o bien el peróxido de dicumilo. HBCD representa el agente ignífugo tradicional, el hexabromociclododecano.

Ejemplo	compuesto de bromo clase cantidad	sustancia si- nergética clase %	tiempo de ex- tinción seg
1	HBDC	- -	12,0
2	" cada vez 1 %	a 0,05	3,5
3	"	a 0,1	3,0
4	"	a 0,5	2,0
5	"	y 0,05	4,9
6	"	y 0,1	4,5
7	"	y 0,5	2,0
8	I 1 %		0
9	I 0,8 %		0
10	I 0,6 %		0
11	I 0,4 %		0
12	II 1 %		0
13	II 0,8 %		0
14	II 0,6 %		0
15	II 0,4 %		1,0
16	I 1 %	a 0,05	0
17	I 1 %	HBCD 0,2	0

20 Empleando I o II se observó un goteamiento solamente reducido, mientras que en los ejemplos 1-7 y 16 se notó un fuerte goteamiento.



Los ejemplos 8 a 17 representan la invención.

Ejemplo 18

- 5 Se repite el ejemplo 8 empleando un copolimerizado de un 75 % de estireno y un 25 % de acrilonitrilo. El tiempo de extinción ascendió a 0 segundos; al emplear un 1 % de HBCD y un 0,3 % del sinérgico a, el tiempo de extinción era de 3,5 segundos.

Ejemplo 19

- 10 Una mezcla de 100 partes de un polimerizado de estireno que se obtuvo polimerizando 95 partes de estireno en presencia de 5 partes de polibutadieno, y 1,5 partes de bis-tribromometildiatiazol (I) se elabora en una extrusionadora con tobera de ranura ancha dando láminas de un grosor de 1 mm.
- 15 La lámina obtenida se ensaya para determinar su inflamabilidad. Se extingue 1,0 segundos después de quitar la llama. Ensayando una lámina comparativa que contiene 1,5 partes de HBCD y 0,5 partes de sinérgico a, la lámina extingue al cabo de 8 segundos.

Ejemplo 20

En una extrusionadora de husillo doble se ha colocado aproximadamente en el primér tercio del cilindro un enchufe para introducir líquidos. Por este enchufe de alimentación
5 se introduce una mezcla de 100 partes de poliestireno, 1,5 partes de bis-tri-bromometiltiadiazol (I) y 1 parte de caolín. La temperatura en la zona de fusión asciende a 180°C. En la zona de mezclado que sigue a continuación se introduce por el enchufe bajo presión una cantidad tal
10 de cloruro metilénico que la mezcla que sale del cabezal de tobera contenga aproximadamente un 10 % en cloruro metilénico, referido al poliestireno. La temperatura en la zona de mezclado es de 160°C. en la siguiente zona de enfriamiento se enfría la mezcla en un grado tal que tenga una temperatura de 110°C
15 al salir de la tobera. El macarrón que sale de la tobera se expande y el plástico espumado obtenido posee una densidad de unos 40 g/l. Exponiendo el cuerpo de ensayo a la llama se apaga casi directamente; en un ensayo comparativo con HBCD la llama se extingue sólo después de 6,5 segundos.

20 Ejemplo 21

En un recipiente de agitación se disuelven 400 partes de agua, 0,64 partes de polivinilpirrolidona del valor K de 90 como coloide protector y 0,4 partes de pirofosfato sódico. Se agregan 200 partes de estireno, en el cual se

han disuelto previamente 14 partes de pentano; 0,75 partes de peróxido de benzoilo, 3 partes de bis-tri-bromometil-tiadiazol (I). Agitando se calienta durante 20 horas a 70°C y se mantiene otras 15 horas a 85°C. El poliestireno 5 conteniendo agente expansivo obtenido se separa, se lava y se seca. Las partículas preespumadas que se obtienen después de exponerlas a vapor de agua, se sinterizan al cabo de un almacenamiento de 1 día en moldes tratándolos ulteriormente con vapor de agua dando bloques de poliestireno 10 espumado. De éstos se cortan con la ayuda de un alambre calentado eléctricamente unas planchas de plástico celular 1,5 cm de gruesas. Estos se almacenan varios días a temperatura ambiente y se recortan a aproximadamente 30 x 40 cm. A continuación se coloca el borde de tales planchas en una 15 llama ligera de gas, se retira ésta y se mide el tiempo que tarda el poliestireno espumado en extinguirse. El valor medio de 10 mediciones asciende a 0 segundos, es decir la extinción es instantánea o bien las pruebas prácticamente no se encienden. Trabajando del mismo modo pero adicionando HBCD, 20 la llama se extingue en promedio después de 5,4 segundos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicades son 25 susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

te expansivo orgánico, líquido o gaseoso, referido al polimerizado de estireno.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente expansivo es un hidrocarburo alifático o aromático o un hidrocarburo halógeno.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen en forma de partículas de un diámetro de 0,1 a 6 mm.

10 8. Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo termoplásticos a base de polimerizados de estireno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC. 1976

15 BASF Aktiengesellschaft,

GOMEZ ACEBO Y MOJER
s. n. Firmador L. García Fernández

