



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 326 036**

(51) Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08K 5/03** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05761339 .0**

(96) Fecha de presentación : **19.07.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1786853**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

(54) Título: **Poliestirenos piroretardantes nuevos.**

(30) Prioridad: **19.07.2004 IL 163100**

(73) Titular/es: **Bromine Compounds Ltd.  
Makleff House P.O.B. 180  
Beer-Sheva 84101, IL**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.09.2009**

(72) Inventor/es: **Kornberg, Nurit;  
Oren, Jakob;  
Hini, Smadar y  
Peled, Michael**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.09.2009**

(74) Agente: **Cañadell Isern, Roberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Poliestirenos piroretardantes nuevos.

5 La invención se refiere al tratamiento ignífugo, al aumento de la resistencia al fuego de poliestireno y estireno que contienen polímeros aromáticos alquenílicos y sus espumas.

10 Se utilizan cada vez más, en muchos ámbitos de aplicación, compuestos de moldeo a base de poliestireno, principalmente en la industria de la construcción, el embalaje y la industria eléctrica y del automóvil. En particular, se utilizan principalmente poliestirenos celulares en las aplicaciones de construcción y de embalaje, debido a sus propiedades mecánicas y físicas favorables, como p. ej. aislamiento contra el calor, los sonidos y la electricidad. La principal limitación de los artículos a base de poliestireno de moldeo o celular la constituye su combustibilidad.

15 Las espumas polímeras se encuentran en una gran variedad de formas, especialmente hojas de espuma, láminas, perfiles y planchas que se utilizan como recortes para envases, tubos y cañerías, prendas de vestir, construcción y aislamiento. El poliestireno celular se suele utilizar en el aislamiento de congeladores, neveras, camiones, vagones de ferrocarril, edificios, cubiertas de tejado de casas y viviendas. Las espumas de poliestireno también se utilizan como material central para los paneles multicapa estructurales. Existe una demanda cada vez mayor, promovida en parte por la legislación, de mejorar las propiedades piroretardantes de los polímeros en estas aplicaciones.

20 La utilización de compuestos orgánicos halogenados como aditivos de los productos de poliestireno es una práctica bien conocida. Con el fin de que los materiales se vuelvan resistentes al fuego, se han utilizado compuestos orgánicos a base de bromo en compuestos de poliestireno celulares y no celulares. Entre los diversos agentes piroretardantes orgánicos, a base de bromo, que se encuentran disponibles se pueden utilizar principalmente compuestos alifáticos a base de bromo con espumas de polímero aromático vinílico. Los agentes piroretardantes más utilizados en los artículos de poliestireno celular son el hexa bromo ciclo dodecano, HBCD y 1,2-dibromo metil-4-(1,2-dibromo metil) ciclohexano, BCL-462, Albemarle.

30 La Patente Dow WO 91/19758 describe el carácter piroretardante limitado de HBCD y menciona la utilización de una mezcla de compuestos de bromo alifático, especialmente HBCD y compuestos de bromo aromático como el deca bromo difenil éter como piroretardante para espumas PS, como un método para mejorar el carácter piroretardante conocido en el estado de la técnica. Otra Patente Dow US 6,579,911 describe una aplicación de HBCD y compuestos de fosfato o fósforo y promotores de fluidez, para mejorar la eficacia piroretardante conocida en el sector. La patente también hace hincapié en que sólo se suelen utilizar compuestos alifáticos a base de bromo con espumas a base de vinilo aromático, siendo el más común el HBCD.

35 US 5,639,799 y US 5,717,001 describen métodos para mejorar la estabilidad térmica de HBCD para su aplicación con compuestos de espuma de polímero estirénico.

40 Las cantidades de aditivos y sinergistas piroretardantes incorporados en compuestos de poliestireno utilizados en espumas se tienen que controlar estrictamente ya que pueden incidir negativamente en las cualidades estructurales y de la piel de la espuma y reducir la resistencia de la espuma o sus propiedades aislantes a niveles elevados. En los compuestos poliestirénicos no celulares, la carga típica de aditivos piroretardantes es sensiblemente superior a la de los compuestos celulares. Por este motivo los agentes piroretardantes para compuestos de poliestireno celular deben poseer un grado de eficacia elevado o, en otras palabras, los compuestos orgánicos adecuados deben liberar, al estar sometidos al fuego, la cantidad adecuada de bromo a la temperatura conveniente con el fin de evitar la combustión de la resina de poliestireno celular.

50 El documento DE 2,064,677A describe un compuesto de moldeo de baja inflamabilidad de un polímero estirénico que se puede obtener si el polímero estirénico contiene polialquil bencenos a base de bromo. Dos polialquil bencenos a base de bromo aquí mencionados contienen sustituyentes en el anillo aromático de bromo metilo y dibromo metilo en números que oscilan entre 2 y 4 y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, bromo y cloro en números que oscilan entre 1 y 4. Sin embargo el documento DE 2,064,677 no menciona la utilización de un alquil benceno a base de bromo que tenga un solo grupo de bromo metilo en su anillo.

55 Otras propiedades que debe presentar un compuesto orgánico a base bromo, especialmente diseñado para artículos de poliestireno celular piroretardantes son:

60 1) La estabilidad térmica adecuada del piroretardante orgánico a base de bromo es otra propiedad crucial, ya que los aditivos de baja estabilidad térmica limitarán las posibilidades de procesar, volver a moler y reciclar el material piroretardado. Los aditivos piroretardantes de insuficiente estabilidad térmica serán los causantes de la degradación de la resina de poliestireno, al reducir el peso molecular del polímero de estireno durante el procesamiento, y esto producirá inmediatamente, a su vez, una disminución de todas las propiedades mecánicas y de aislamiento de la espuma e incluso la corrosión del equipo en los casos más graves.

65 2) Para la mayoría de los agentes piroretardantes orgánicos a base de bromo existentes, constituye una práctica común aplicar un material especialmente estabilizado, utilizando principalmente aditivos de tipo receptor depurador (scavenger) ácido.

# ES 2 326 036 T3

3) Se suele conseguir una buena compatibilidad química del compuesto orgánico a base de bromo con la matriz de poliestireno aplicando criterios de semejanza de estructura química o realizando medidas de solubilidad.

Sería de esperar que un compuesto aromático a base de bromo fuera el aditivo piroretardante más adecuado para 5 las formulaciones de poliestireno celular aunque los aditivos existentes más comunes son estructuras alifáticas a base de bromo.

Los expertos en la materia conocen varios tipos de aditivos que incrementan la eficacia de los piroretardantes 10 alifáticos a base de bromo por lo que se reduce la cantidad de bromo añadida a la espuma de poliestireno para cumplir las normas de inflamabilidad. Entre estos diversos tipos de aditivos, los intrínsecamente relevantes para cualquier 15 piroretardante a base de bromo previstos para poliestireno celular, sin limitarse a HBCD o a compuestos alifáticos de bromo, son los siguientes:

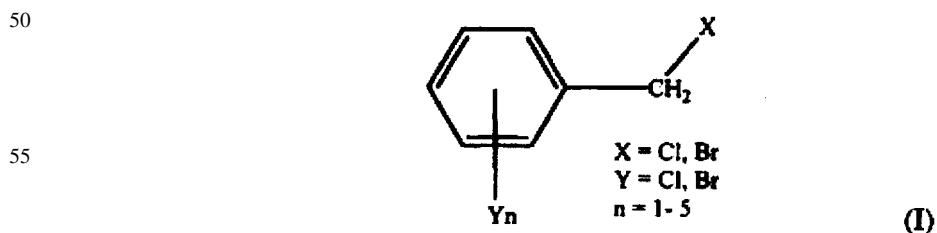
1) Pueden incluirse en la formulación de piroretardante de poliestireno los promotores de fluidez, y los modificadores 20 de fusión; se sabe además que pueden aumentar la eficacia del compuesto piroretardante. Se suele aceptar la opinión de que estos promotores de fluidez son capaces también de ofrecer una fuente de radicales libres reactivos que se forman a temperaturas inferiores a la de formación de radicales de bromo a partir del aditivo piroretardante. Estos promotores de fluidez se aplican por lo tanto también como parte del sistema piroretardante. La adición de estos "arrancadores de radicales libres" permite por lo tanto utilizar niveles inferiores de aditivo piroretardante a base 25 de bromo. Los documentos WO 91/19758 y US 6,579,911 describen la utilización de promotores de fluidez junto con HBCD. Como modificadores típicos de fluidez se pueden citar: 2,3-dimetil-2,3-difenil butano; bis(alfa-fenil etil) sulfona; 1,1'-difenil biciclo hexil; 2,2'-dimetil-2,2'-azo butano; 2,2'-dibromo-2,2'-azo butano; 2,2'-dicloro-2,2'-azo butano; 2,2'-dimetil-2,2'-azo butano-3,3'4,4'-ácido tetra carboxílico; 1,1'-difenil biciclo pentilo; 2,5-bis (tribromo etilo)-1,3,4-tiadiazol; maleato de estaño dioctilo y maleato de estaño dibutilo.

2) Las ayudas para el procesamiento que se suelen aplicar con piroretardantes en poliestireno celular son los epoxi oligómeros y de preferencia epoxi oligómeros a base de bromo (BEO). El BEO comprende, entre otros, oligómeros bromados que contienen grupos epoxi, basados en bisfenol A, como el TBBA. Un ejemplo ilustrativo es el producto comercial F-2200, suministrado por Dead Sea Bromine Group, Israel. Estas ayudas al procesamiento reducen la viscosidad durante el espumado y permiten la formación de células finas. Además los BEO actúan como estabilizadores 30 térmicos.

3) Los compuestos de fosfato y fósforo son conocidos como piroretardantes en algunas aplicaciones, que comprenden mezclas de resinas estirénicas. El documento US 5,204,394 describe una mezcla de polímero que comprende 35 un policarbonato aromático, un copolímero que contiene estireno y/o un polímero injertado que contiene estireno y piroretardantes de fosfato oligomérico, donde la mezcla presenta propiedades mejoradas. Según lo indicado anteriormente, se incorporan también compuestos de fosfato y de fósforo junto con compuestos piroretardantes halogenados.

En otras aplicaciones, se ha descrito el sinergismo del fósforo y el bromo. La utilización de compuestos de fósforo 40 junto con HBCD se describe en la patente US 6,579, 911. La utilización de compuestos de fósforo junto con piroretardante a base de bromo presenta otra ventaja evidente al procesar el poliestireno celular. La buena solubilidad del compuesto de fosfato en la resina estirénica se traduce en una reducción de la temperatura de transición al vidrio de la resina de poliestireno, y por consiguiente se puede reducir la temperatura de procesamiento manteniéndose óptima la dispersión del piroretardante en la resina y manteniéndose baja la densidad de la espuma incluso a una temperatura 45 de procesamiento reducido.

La presente invención se refiere a la utilización de compuestos de halo metilo poli halogenado aromático de fórmula general (I) que, según se ha visto, son muy eficaces en los poliestirenos piroretardantes.



60 Entre los compuestos de fórmula (I) se prefiere particularmente el bromuro de penta bromo bencilo (PBB-Br).

El documento US 6,028,156 describe la utilización de bromuro de penta bromo bencilo (PBB-Br), como precursor en la polimerización de acrilato de poli-penta bromo bencilo (PBB-Br). El PBB-Br no es conocido como piroretardante comercial en poliestireno. Los derivados de éster de los ácidos carboxílicos o ácidos fosfónicos de PBB-Br son 65 conocidos como piroretardantes.

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un compuesto de poliestireno térmicamente estable que resulte adecuado para producir poliestireno piroretardado y estireno que contiene polímeros aromáticos de alquenilo,

# ES 2 326 036 T3

que tienen buenas propiedades mecánicas, donde el piroretardante es un compuesto de halo metilo polihalogenado aromático de fórmula (I).

Otro de los objetos de la invención es proporcionar un compuesto de poliestireno térmicamente estable del tipo 5 antes descrito, en el que el componente piroretardante activo comprende bromuro de penta bromo bencilo.

Otro de los objetos de la presente invención es proporcionar compuestos piroretardantes que contienen compuestos de fórmula (I), en particular PBB-Br y sinergistas.

10 Otro de los objetos de la presente invención es proporcionar compuestos piroretardantes del tipo descrito anteriormente, en forma de concentrados y/o mezclas madre.

Otro de los objetos de la presente invención es proporcionar un método para hacer que el poliestireno celular se 15 vuelva piroretardado, el cual utiliza un compuesto que comprende PBB-Br y opcionalmente al menos un sinergista.

Éstos y otros objetos y ventajas de la invención podrán apreciarse claramente a lo largo de la descripción.

La presente invención ofrece por lo tanto, en un aspecto, una espuma de poliestireno piroretardante donde la formulación piroretardante comprende compuestos de halo metilo poli halogenados aromáticos de fórmula general 20 (I) como p. ej. bromuro de penta bromo bencilo, conocido también como benceno-penta bromo-(bromo metilo), CAS [38521-51-6]; FR-706 (suministrado por Dead Sea Bromine Group, Israel) o una mezcla de bromuro de penta bromo bencilo y un compuesto de fósforo o una mezcla de bromuro de penta bromo bencilo y un promotor de fluidez o una mezcla de bromuro de penta bromo bencilo, un compuesto de fósforo y un promotor de fluidez.

25 Otros ejemplos ilustrativos de compuestos de fórmula (I) comprenden p. ej. 1,2,3,4-tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro benceno, 1,2,4-tribromo-6-bromo metil-3,5-dicloro-benceno, 1,2,3,4,5-penta bromo-6-cloro metil-benceno, 1,2,4-tribromo-5-bromo metil-benceno, así como sus homólogos y derivados. Como podrán apreciar los expertos en la materia los ejemplos anteriores sólo se ofrecen a modo de ilustración ya que se pueden utilizar muchos compuestos de fórmula (I) sustituidos de forma diferente o mezclas de los mismos a los efectos de la presente invención, lo cual 30 no supone limitarse a ningún compuesto particular.

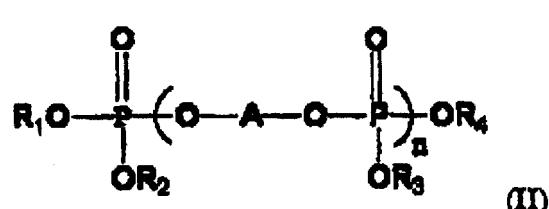
La espuma se puede preparar mediante un proceso de extrusión o cualquier otra tecnología conocida. Las patentes US 5,579,911 y WO 91/19758 describen mezclas de poliestirenos, compuestos de fósforo y promotores de fluidez y 35 diferentes tecnologías de agentes expansionantes, respectivamente.

Según una realización preferida, la invención se centra en poliestireno celular que comprende una cantidad eficaz de PBB-Br piroretardante (bromuro de penta bromo bencilo).

40 Según otra realización preferida de la invención, el piroretardante comprende además sinergistas, que se pueden elegir entre un compuesto de fosfato de fósforo, un promotor de fluidez o una composición de los mismos. En general, sin que esto suponga limitación, el compuesto de fosfato o de fósforo se encuentra presente en una cantidad aproximada de 0,1% a 10% en peso sobre la base de 100% de estireno, de preferencia de aprox. 0,5% a 2,0% en peso sobre la base de 100% de polímero estireno. Como ejemplos ilustrativos de compuestos de fosfato o de fósforo se pueden citar el 4,4'-difenol bis (difenil fosfato) y TTP (trifenil fosfato).

45 El aditivo que contiene fósforo de la invención puede ser cualquier compuesto de organofósforo. Entre los compuestos que contienen fósforo orgánico que se pueden utilizar en la presente invención, se pueden citar los fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfitos y óxidos de fosfina. El aditivo que contiene fósforo puede incluir compuestos de fósforo monomérico, dimérico y/o oligomérico.

50 Entre los aditivos que contienen fósforo orgánico que se pueden utilizar junto con PBB-Br, se pueden citar los ésteres de fosfato aromático que se representan por la fórmula (II):



65 donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son el mismo grupo o grupos arilo diferentes; y donde A es un grupo arileno; y n es un entero comprendido entre 0 y 5. Los ésteres de fosfato pueden ser tri aril fosfatos, donde "n" en la fórmula que se da más arriba es igual a cero, o bifosfatos monoméricos, donde el "n" de la fórmula es 1, o mezclas de dichos tri aril fosfatos

y fosfatos monoméricos con oligómeros superiores, donde “n” para cada oligómero es un entero comprendido entre 0 y 5 (estas mezclas reciben también el nombre, en lo que sigue, de fosfatos oligoméricos).

El grupo arilo puede ser fenilo, cresilo, 2,6-xilenilo y similares.

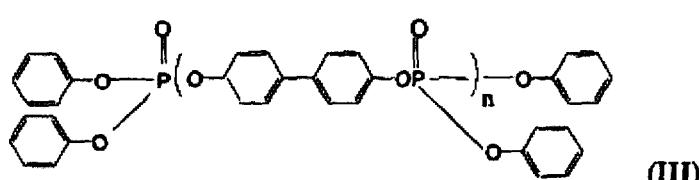
5 El grupo arileno puede ser un grupo derivado de un compuesto dihídrico, p. ej. resorcinol, bisfenol-A, 4,4'-bifenol y similares.

10 Los ésteres de aril fosfato especialmente preferidos que se utilizan aquí pueden ser trifenil fosfato (TPP) y 4,4'-bifenol bis (difenil fosfato oligomérico).

15 Según una realización preferida de la invención el componente mencionado que contiene fosfato puede consistir en un solo material que contiene fósforo o en una mezcla de dos o más compuestos que contienen fósforo orgánico diferentes, según lo antes indicado, que pueden ser adecuados para obtener las propiedades deseadas del polímero de poliestireno.

20 El aditivo que contiene fósforo orgánico se puede utilizar como líquido viscoso o de preferencia como copos sólidos (TPP) o polvo poco viscoso (4,4-bifenol bis (difenil fosfato)) o como colada previa mezclada con polímero de poliestireno.

25 En los ejemplos siguientes se utilizó una mezcla de 4,4-bifenol bis (difenil fosfato) oligomérico (fórmula III) abreviado PFR-221 con un contenido de bisfosfato monomérico de más del 75%, que tiene la siguiente fórmula.



30 35 Según una realización preferida de la invención, el promotor de fluidez se elige entre: dimetil difenil butano, dicumil peróxido o alfa, alfa'-bis-terc-butil peroxy diisopropilen benceno, y dietil difenil butano. Por lo general, el promotor de fluidez se encuentra presente en una cantidad aproximada de 0,01% a 0,2% en peso sobre una base de 100% de polímero de estireno, de preferencia entre 0,02% y 0,1% aprox. en peso sobre una base de 100% de polímero de estireno. Como ejemplo ilustrativo de un promotor se puede mencionar el dicumil(2,3-dimetil-2,3-difenil butano).

40 45 En un aspecto, la invención se centra en la utilización de haluros de halobencilo como piroretardantes en poliestireno celular.

La invención también se centra en la utilización de PBB-Br como piroretardante en poliestireno celular.

50 55 En otro aspecto, la invención se centra en un método para hacer que el poliestireno celular se vuelva piroretardado, el cual consiste en añadir al poliestireno una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula (I), de preferencia -sin que esto suponga limitación- de PBB-Br.

#### *Antecedentes del proceso y condiciones experimentales*

60 65 El proceso de fabricación de espuma de polímero estirénico extrusionado suele comprender las siguientes etapas: a) Todos los constituyentes se mezclan de forma convencional y en un orden deseado. Por ejemplo, los constituyentes se pueden añadir primero en seco y luego llevar hasta una extrusora de husillo doble para obtener un material mezclado que se lleva hasta un dispositivo de moldeo por inyección. b) Una forma más adecuada de añadir el sistema piroretardante al polímero estirénico consiste en un mezcla madre que es una mezcla concentrada, mezclada en caliente o extrusionada de los diversos aditivos en el polímero. c) La mezcla madre se añade entonces a la masa del material polímero estirénico en las proporciones necesarias para obtener el nivel deseado de aditivo en el producto final mezclado. d) Se forman artículos estirénicos celulares mezclando los aditivos individualmente o mediante mezcla madre con el polímero y luego llevando la mezcla a una extrusora con un agente espumante o nucleante.

Las etapas principales de la preparación y evaluación de los especímenes celulares de polímero se describen brevemente a continuación. Los parámetros de régimen y los métodos de prueba se recogen en los Cuadros, I, II, III y IV.

# ES 2 326 036 T3

## *Poliestireno celular*

La tecnología de extrusión para la producción de poliestireno celular se trata, entre otros lugares, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons publishers en 1998, Volumen 16, págs. 193-205.

5 La extrusora es una extrusora de doble husillo de LMP, Italia. Los materiales en bruto se añaden en forma granular. Se utiliza un tambor giratorio de 220 litros para mezclar la mezcla madre FR-PS, MB y los gránulos PS. La mezcla se lleva hasta la entrada principal del extrusor con un alimentador de dosificación. El tambor del extrusor se calienta con bandas de calefacción externa y la temperatura se mantiene uniforme con circuladores de aceite termostáticos. El FR-PS MB y el poliestireno se mezclan en la primera parte del extrusor y cuando están completamente fundidos, el gas se lleva hasta el tambor del extrusor a aprox. 1:3 de su longitud. A partir de este punto se va enfriando gradualmente la colada. La masa espumante sale de una matriz plana y se sigue espumando en un molde abierto a base de dos placas controladas termostáticamente. El tablero formado se saca y enfria sobre un conjunto de rodillos y al final se corta a la longitud deseada con un hilo caliente.

10 15 Todas las formulaciones espumadas se extrusionaron en las mismas condiciones. Las condiciones del proceso se resumen en el Cuadro I.

20 CUADRO I

*Condiciones de procesamiento de partículas de PS espumadas*

Extrusor co-rotatorio de 2 husillos	Unidades	Valores
Velocidad de alimentación	Kg/h	178
ZONA 1	°C	Sin calefacción
ZONA 2	°C	192
ZONA 3	°C	212
ZONA 4	°C	210
ZONA 5	°C	89
ZONA 6	°C	89
ZONA 7	°C	150
ZONA 8	°C	129
Temperatura inyector	°C	130
Velocidad husillo	°C	24
Temperatura aceite		
Zona refrigeración extrusores	°C	85
Matriz	°C	133
En molde		
Zona lateral	°C	138
Bordes	°C	137-138
Tabla	°C	88-91

## *Poliestireno moldeado por inyección*

60 Las muestras moldeadas por inyección también se utilizaron para ejemplificar la eficacia de PBB-Br y otros compuestos de halo metilo poli halogenados aromáticos de fórmula general (I), como piroretardantes en poliestireno. A tal efecto se prepararon muestras moldeadas por inyección o por compresión y se midió su piroretardo utilizando los métodos detallados en el Cuadro II.

# ES 2 326 036 T3

## CUADRO II

*Métodos normalizados para la prueba de inflamabilidad de poliestireno polirorretardado celular y moldeado por inyección*

5

	PROPIEDAD	MÉTODO	DISPOSITIVO
10	Índice de límite de oxígeno LOI	ASTM D 2863-77. Medición de la concentración de oxígeno mínima para soportar la combustión (llama de vela) de plástico	Unidad de inflamabilidad Stanton Fedcroft FTA
15			
20	Inflamabilidad	DIN 4101-1 B-2. Comportamiento al fuego de materiales y elementos de construcción Parte 1 clasificación de los requisitos de los materiales de construcción y ensayo	Caperuza y quemador según lo especificado por DIN
25			
30			
35	Inflamabilidad	UL-94V	Caperuza y quemador según lo especificado por UL
40	Esfuerzo de compresión 10% de desviación	ASTM D1621. Propiedades de compresión de plástico celular rígido, procedimiento A	Máquina ensayo de material Zwick 1435
45			

50

### *Preparación de la mezcla*

Todos los componentes (gránulos y polvo de plástico) se pesaron utilizando balanzas semi-analíticas Sartorius con la consiguiente mezcla manual en bolsas de plástico. Se realizó la mezcla de las formulaciones en un extrusor de doble husillo Berstorff tipo ZE-25, L/D = 32: 1 alimentado desde un alimentador. Las condiciones de preparación de la mezcla se reproducen en el Cuadro III siguiente. Los cordones obtenidos se enfriaron en baño maría y seguidamente se granularon en la granuladora 750/3 de Accrapak Systems Limited. Los gránulos obtenidos se secaron en un horno con circulación de aire a 70°C durante dos horas.

60

### *Moldeo por inyección*

Los gránulos obtenidos se moldearon usando una máquina Alburg-Allrounder modelo 320s/500-150. Se moldearon muestras de prueba LOI y UL; se utilizó el molde N° S 22963. Las condiciones de moldeo se recogen en el Cuadro IV.

65

# ES 2 326 036 T3

## CUADRO III

*Régimen de preparación de la mezcla en extrusor de dos husillos co-rotatorios de Berstorff*

Parámetro	Unidades	Valores prefijados
T <sub>1</sub> Zona de alimentación	°C	Sin calefacción
T <sub>2</sub>	°C	140
T <sub>3</sub>	°C	150
T <sub>4</sub>	°C	170
T <sub>5</sub>	°C	170
T <sub>6</sub>	°C	180
T <sub>7</sub> vent	°C	180
T <sub>8</sub>	°C	180
T <sub>9</sub> tobera	°C	190
Velocidad del husillo	RPM	375
velocidad de alimentación	Kg/h	11,8

## CUADRO IV

*Régimen de moldeo por inyección*

Parámetro	Unidades	Valores prefijados
T <sub>1</sub> (Zona de alimentación)	°C	160
T <sub>2</sub>	°C	180
T <sub>3</sub>	°C	180
T <sub>4</sub>	°C	180
T <sub>5</sub> (tobera)	°C	180
Temperatura moldeo	°C	40
Presión inyección	Bar	1700
Presión retención	Bar	700
Contrapresión	Bar	0
Tiempo inyección	seg	0,1
Tiempo retención	seg	1,5
Tiempo refrigeración	seg	10
Fuerza cierre del molde	kN	128
Volumen de relleno (porción)	Cc	30
Velocidad inyección	cc/seg	20

### 60 Moldeo por compresión

Todos los componentes (gránulos y polvo de plástico) se pesaron sobre balanzas semi-analíticas Sartorius con la consiguiente mezcla manual. Se mezclaron 70 g de la misma en una célula Brabender Plasticorder a 200°C durante 8 minutos y se enfrió por aire hasta 160°C. La velocidad de formación de la mezcla fue de 40 RPM.

65 Se prepararon placas de prueba de 127 x 6,5 x 3,2 mm comprimiendo la mezcla realizada en una prensa de tipo Polystat de Schubenthal, con los siguientes ajustes: condición de presión; temperatura 180°C, primera presión 1 min. 0 bar, segunda presión 1 min. 100 bar.

# ES 2 326 036 T3

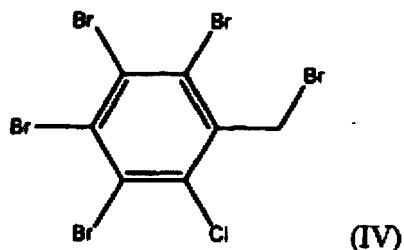
Las placas de presión se enfriaron con agua corriente hasta 100°C y las muestras se sacaron de la prensa. Las placas se cortaron para obtener muestras de prueba LOI de 6,5 x 127 x 3,2 mm. Las muestras de prueba se acondicionaron durante 48 horas a temperatura ambiente antes de realizar la prueba de inflamabilidad.

5

## Materiales

Pirorretardantes: PBB-Br y HBCD son productos de Dead Sea Bromine Group, Israel. 1,2,3,4-Tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro-benceno (fórmula IV) preparado y caracterizado en Dead Sea Bromine Group, muestra de laboratorio. Contenido hallado de bromo 74,3% (calculado 76,67%); contenido hallado de cloro 6,72 (calculado 6,8%); punto de fusión 162,5°C-166,0°C.

15

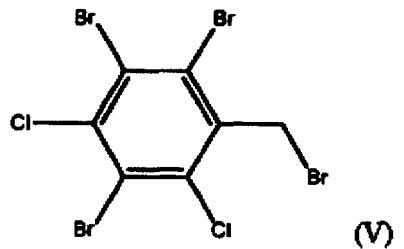


20

25

1,2,4-Tribromo-6-bromo metil-3,5-dicloro-benceno (fórmula V) preparado y caracterizado en Dead Sea Bromine Group muestra de laboratorio. Contenido hallado de bromo 63,42% (calculado 67,06%); contenido hallado de cloro 13,5% (calculado 14,88%); punto de fusión 143°C-145°C.

30



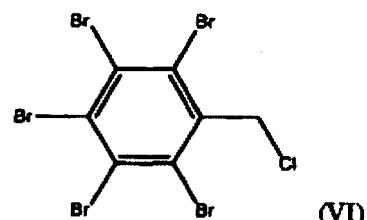
35

40

1,2,3,4,5-Penta bromo-6-cloro metil-benceno (fórmula VI) preparado y caracterizado en Dead Sea Bromine Group, muestra de laboratorio. Contenido hallado de bromo 74,3% (calculado 76,67%); contenido hallado de cloro 6,2% (calculado 6,80%); punto de fusión 162,6°C - 163,3°C.

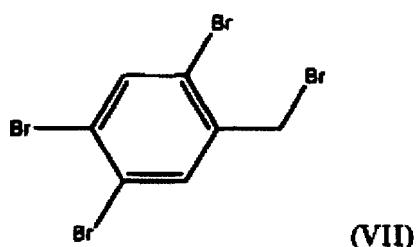
45

50



55

60



65

Se utilizó como ejemplo comercial para éster de fosfato, TPP (trifenil fosfato), Reomol de Ciba Geigy.

# ES 2 326 036 T3

Se utilizó como muestra de éster de fosfato 4,4'-bifenol fenil fosfato. El material se describe en la solicitud de patente EP 1 327 635.

El promotor de fluidez utilizado en los ejemplos tenía como nombre comercial Interox C-C DFB Peroxide Chemie; 5 2,3-dimetil-2,3-difenil butano, también denominado dicumyl.

Lo anterior así como otras características y ventajas de la invención se entenderá mejor en la descripción de los siguientes ejemplos ilustrativos, no limitativos.

## 10 Ejemplos RP-1-4

### *FR-PS celular*

15 Se prepararon, siguiendo el procedimiento de esponjado por extrusión y con el equipo descrito anteriormente unas muestras de RP-X de poliestireno piroretardado celular extrusionado, cuya composición detallada se da en los Cuadros VA-VB, cuyas condiciones de procesamiento se detallan en el Cuadro I. Los métodos de ensayo de la inflamabilidad se realizaron según LOI y DIN 4102 B2, a los que se hace referencia en el Cuadro II - Métodos de ensayo. La medida de la inflamabilidad del poliestireno piroretardado según LOI es una práctica bien conocida 20 con la que estará familiarizado el experto en la materia. Se dan detalles de estos ensayos p. ej. en el documento US 3,787,506.

Las muestras celulares del Cuadro VB se realizaron utilizando las mezclas madres detalladas en el Cuadro VA.

## 25 CUADRO VA

### *Composición de FR-PS-MB*

	MB-1	MB-2	MB-3
Poliestireno 158K de BASF, %	57	57	70
HBCD HM DGS, %	40		
PBB-Br DSBG %		40	24,1
Esterato cálcico %	3	3	1,8
CDFB de PEROXIDE CHEMIE, %			4,1

El Cuadro VB recoge las composiciones de las muestras celulares de PS extrusionado.

## 45 CUADRO VB

### *Ingredientes en las formulaciones para artículos PS celulares*

Formulación	RP-1	RP-2	RP-3	RP-4
% Br calculado	2,0	2,0	1,0	1,0
Tipo de MB	MB-1	MB-2	MB-2	MB-3
MB añadido, %	6,6	5,88	2,94	4,94
Poliestireno 158K de BASF, %	49,7	49,6	33,5	34,6
Poliestireno tipo 637 de DOW, %	42,2	43,0	62,0	58,9
Agente nucleador MB, %	1,4	1,4	1,5	1,5
Color, MB, %	0,1	0,1	0,1	0,1

## ES 2 326 036 T3

Se produjo, a modo de referencia, RP-1, una muestra de poliestireno celular con HBCD. Las muestras de RP-2-4 incorporaban PBB-Br, todo ello preparado por medio de mezcla madre en poliestireno celular. La muestra RP-4 utilizó también un promotor de fluidez dicumil en la formulación.

- 5 En el Cuadro VI siguiente se recogen los ensayos de inflamabilidad comparada, utilizando los métodos normalizados LOI o DIN 4102 B2, descritos en el Cuadro II, de poliestireno celular piroretardado. (En el Cuadro Exp. n° = n° formulación).

10

### CUADRO VI

*Inflamabilidad y ensayo mecánico de piezas de ensayo FR-PS celular*

15	Exp. Nº	Tipo Br-FR	% Br- FR	% Br calculado en formu- lación	% Dicumyl en formulación	Esfuerzo de compresión con 10% de desviación, N/cm <sup>2</sup>	LOI	Inflamabilidad según DIN 4102 B2
20	RP-1	HBCD	2,74	2,0	-	13,1	27,3	Superado
25	RP-2	PBB-Br	2,4	2,0	-	14,6	24,3	Superado
	RP-3	PBB-Br	1,2	1,0	-	17,3	23,5	Superado
	RP-4	PBB-Br	1,2	1,0	0,2	17,9	25,0	Superado

30

Ejemplos 5-16

#### *Moldeo por inyección*

35

Se combinaron y moldearon por inyección prácticamente según los procedimientos de mezcla y moldeo por inyección descritos anteriormente unas formulaciones 5-16 piroretardadas de poliestireno, cuyas propiedades se detallan en el Cuadro VII. Sus regímenes se detallan en los Cuadros III y IV respectivamente.

40

El ensayo de inflamabilidad de formulaciones 5-16 moldeadas por inyección, que se describe en el Cuadro VII, se realizó según las Normas de Ensayo de LOI (Índice de Límite de Oxígeno), a la que se hace referencia en el Cuadro II.

45

El Cuadro VII detalla los distintos componentes de las formulaciones utilizados para las muestras moldeadas por inyección 5-16. Como se puede ver, las formulaciones contienen PBB-Br en cantidades relativas diferentes, con o sin la adición de sinergista piroretardante de fósforo y promotor de fluidez de dicumil con una formulación que contenía HBCD a modo de referencia. Los resultados de inflamabilidad de estas muestras de poliestireno piroretardado moldeado por inyección, que se miden según el procedimiento normalizado LOI, tal como se describe en el Cuadro II, se recoge en el Cuadro VII, que muestra la equivalencia de las muestras moldeadas por inyección del ensayo, y las muestras celulares y que demuestra claramente la ventaja de utilizar sinergistas en la formulación. En todas estas formulaciones el LOI es superior al de las formulaciones que no contenían sinergistas. (En el Cuadro Exp. n° = n° de formulación).

55

60

65

## ES 2 326 036 T3

## CUADRO VII

*Ensayo de inflamabilidad para piezas de ensayo FR-PS moldeadas por inyección*

5

Exp. Nº	Tipo Br-FR	% Br-FR	%Br calculado en formu- lación	Tipo P-FR	% P-FR	% P cal- culado en formu- lación	Interox CC DFB en formu- lación	LOI
5	HBCD	2,74	2,0	-	-	-	-	23,5
6	PBB-Br	2,5	2,0	-	-	-	-	25,7
7	PBB-Br	1,8	1,5	-	-	-	-	25,3
8	PBB-Br	1,2	1,0	-	-	-	-	23,5
9	PBB-Br	1,8	1,5	-	-	-	0,2	26,7
10	PBB-Br	1,8	1,5	-	-	-	0,4	27,4
11	PBB-Br	1,8	1,5	PFR-221	1,5	0,143	-	27,3
12	PBB-Br	1,8	1,5	PFR-221	3,0	0,285	-	28,4
13	PBB-Br	1,8	1,5	TPP	1,5	0,143	-	25,5
14	PBB-Br	1,8	1,5	TPP	3,0	0,285	-	28,2
15	PBB-Br	1,8	1,5	TPP	0,8	0,076	0,1	29,3
16	PBB-Br	1,8	1,5	TPP	1,5	0,143	0,2	29,7
PFR-221 = 4,4'-Bifenol bis(difenil fosfato) TPP = Trifenil fosfato								

35

## Ejemplos 17-24

En el Cuadro VIII siguiente se muestra cierto número de formulaciones de PS moldeado por inyección que contienen PBB-Br y otros aditivos, PF-16-24 numerados y los resultados de ensayo LOI respectivos, realizados según el método descrito en el Cuadro II anterior.

El Cuadro VIII muestra claramente que el hecho de mantener un contenido de bromo total de 1,5%, principalmente derivado de PBB-Br, en todas las mezclas piroretardantes, corresponde a una buena eficacia piroretardante expresada en valores similares de LOI. Estos resultados apuntan decisivamente a la gran eficacia piroretardante de PBB-Br mezclado con otros piroretardantes o cuando no se utilizan solos.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

# ES 2 326 036 T3

## CUADRO VIII

*Formulaciones de poliestireno que contienen mezcla de PBB-Br (1,5% Br) + otros aditivos - muestras moldeadas por inyección*

5

	Formulación	PF-17	PF-18	PF-19	PF-20	PF-21	PF-22	PF-23	PF-24
10	PS cristalino de DOW	98,2	98,0	98,1	97,7	98,0	97,9	94,2	98
15	PBBr	1,89	0,9	0,9	1,8	0,9	1,8	1,8	1,8
20	FR-370 <sup>a)</sup>		1,1						
25	FR-513 <sup>b)</sup>			1,0					
30	FR-720 <sup>c)</sup>					1,1			
35	FR-2200 <sup>d)</sup>						0,4		
40	NOR-116 <sup>e)</sup>				0,5				
	Didodecil 3,3'- tioldipropionato							4	
	TAIC <sup>e)</sup>								
	% BR total cal- culado	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	LOI (%O <sub>2</sub> )	25,3	24,2	24,4	23,4	23,7	23,5	23,2	23,9
	<sup>a)</sup> FR-370 = Tris(tri bromo neo pentil)fosfato, N° Reg. CAS: 19186-97-1, de DSBG								
	<sup>b)</sup> FR-513 = Tri bromo neopentil alcohol, N° Reg. CAS: 36483-57-5, de DSBG								
	<sup>c)</sup> FR-720 = Tetra bromo disfenol-A bis(2,3-dibro mono propil éter), N° Reg. CAS 21850-44-2, de DSBG								
	<sup>d)</sup> F-2200 = Oligómero epoxi bromado N° Reg. CAS: 68928-70-1, de DSBG								
	<sup>e)</sup> TAIC-370 = Tris alil iso cianurato								
	<sup>f)</sup> NOR-116 = de CIBA GEIGY, N° Reg. CAS: 191680-81-6								

Ejemplos 25 y 30

### 45 Moldeo por compresión

Se combinaron y moldearon siguiendo prácticamente los procedimientos descritos anteriormente unas muestras 25-30 moldeadas por compresión de poliestireno, cuyas propiedades se detallan en el Cuadro X. El ensayo de inflamabilidad de las formulaciones moleadas por compresión 25-30 se realizó con el ensayo normalizado LOI (Índice de Límite de Oxígeno), al que se hace referencia en el Cuadro II.

55 El Cuadro IX detalla los distintos componentes de las formulaciones utilizados para las muestras moleadas por compresión 25-30. Como se puede ver, las formulaciones contienen compuestos de halometilo polihalogenados diferentes de fórmula general (I), donde una formulación contiene HBCD a modo de referencia. Los resultados de inflamabilidad de estas muestras de poliestireno piroretardado, moldeado por compresión, medidos siguiendo el procedimiento estándar LOI que se describe en el Cuadro II se recogen en el Cuadro IX. Los resultados demuestran claramente que las muestras moldeadas por compresión se pueden utilizar también como muestras celulares o muestras moldeadas por inyección y que la eficiencia de compuestos de halometilo polihalogenados diferentes de fórmula general (I) se acerca o cumple los niveles exigidos.

60

65

# ES 2 326 036 T3

## CUADRO IX

*Composición e inflamabilidad de piezas de ensayo de FR-PS moldeado por compresión*

Exp. N°/N° formulación	Tipo Br-FR	% Br-FR	% Br calculado en formulación	LOI
25	HBCD	2,74	2,0	23,5
26	PBB-Br	2,40	2,0	25,5
27	1,2,3,4 -Tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro benceno	2,17	2,0	24,6
28	1,2,4-Tri bromo-6-bromo metil-3,5-dicloro benceno	2,46	2,0	23,7
29	1,2,3,4,5-Pentabromo-6-cloro metil-benceno	2,17	2,0	22,8
30	1,2,4-Tri bromo-5-bromo metil- benceno	2,5	2,0	22,8

El Cuadro IX muestra que la eficiencia de compuestos de halometilo polihalogenados diferentes de fórmula general (I) como piroretardantes para el poliestireno es buena, comportándose todos ellos de forma similar y con una eficiencia igual a la de HBCD.

Ejs. 31-35

### 30 Moldeo por extrusión - Producción de FR-XPS

#### Equipo y proceso

35 El equipo y los procedimientos de extrusión utilizados para preparar las muestras 31-35 son los mismos que los indicados anteriormente.

#### Formulaciones de esponjado

40 Se realizaron cuatro formulaciones sin parada. En el Cuadro X se detallan la composición y la preparación de las mezclas madres FR utilizadas en los ejemplos.

## CUADRO X

*Composiciones (en sk en peso) de FR-PS-MB*

	MB-31	MB-32	MB-33	MB-34	MB-35
Poliestireno	80	63,6	63,5	63,5	63,5
HBCD HM de DSBG		18,6			63,5
PBB-Br de DSBG	5,7	16,3	29,2	28,3	35
TBX-DB*	5,7				35
F-2200(resina epoxi bromada), de DSBG			5,8		
FR-370 (tris(tri bromo neo pentil)fósfato), de DSBG				6,7	
CC DFB de PEROXIDE CHEMIE	1,3				
TPP**	6,6				
Estearato cálcico	0,7	1,5	1,5	1,5	1,5
* Dibromuro de tetra bromo oxígeno					
**Trifénil fosfato					

## ES 2 326 036 T3

Composiciones que comprenden formulaciones de espumado que contienen piroretardantes bromados diferentes y las mezclas madre FR correspondientes y porcentaje de bromo en las espumas. Todo ello se recoge en el Cuadro XI.

CUADRO XI

5

*Ingredientes en las formulaciones para artículos de PS celular*

	<b>Formulación</b>		<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
10	% Br calculado	%	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Poliestireno 158K de BASF	%	96,95	98,1	98,08	98,14	97,6
15	Tipo de MB		MB-31	MB-32	MB-33	MB-34	MB-35
	HBCD HM de DSBG	%		1			
	PBB-Br de DSBG	%	0,89	0,9	1,6	1,5	2,4
	TBX-DB	%	0,91				
20	F2200 de DSBG	%			0,32		
	FR-370 de DSBG	%				0,36	
	CC DFB de PEROXIDE CHEMIE	%	0,2				
	TPP (trifenil fosfato)	%	1,05				
25	Aditivos*	%	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
	*Los envases de aditivos comprenden: agentes de nucleación, agentes espumantes, estabilizadores, mezcla madre de color.						

30

Las cinco formulaciones se extrusionaron y esponjaron en las mismas condiciones.

Las condiciones del proceso se recogen en el Cuadro XII.

CUADRO XII

35

*Condiciones del proceso durante la producción de Espuma extrusionada*

40	Extrusora de doble husillo co-giratorio		
	Velocidad de alimentación	kg	178,0
	Velocidad del husillo	Rpm	24
	Velocidad de alimentación calculada	Kg	171,4
45	ZONA 1	°C	230
	ZONA 2	°C	216
	ZONA 3	°C	215
	ZONA 4	°C	88
50	ZONA 5	°C	87
	ZONA 6	°C	130
	ZONA 7	°C	130
	ZONA 8	°C	120
55	Temperatura de tobera	°C	105
	Temperatura del aceite		
	Zona de refrigeración de las extrusoras	°C	80
60	Tobera	°C	80
	En molde		
	Zona lateral	°C	124
	Bordes	°C	125
65	Tabla	°C	118

## ES 2 326 036 T3

Las propiedades mecánicas y de inflamabilidad de los tableros de espuma de poliestireno extrusionado (XPS) se evaluaron y las propiedades se recogen en el Cuadro XII. Para el ensayo de inflamabilidad, los tableros se cortaron en muestras de 150 x 10 x 210 mm. Para el ensayo LOI según ASTM D2863 y muestras de 190 x 90 x 26 mm para B-2. Como se puede ver, todos los ejemplos superaron con éxito los ensayos de inflamabilidad.

5

En el Cuadro XIII puede verse que las espumas de poliestireno que contienen PBB-Br en combinación con aditivos como iniciadores de radicales libres, ésteres de fosfato y otros piroretardantes bromados confieren una resistencia a la inflamabilidad superior y buenas propiedades mecánicas.

10

### CUADRO XIII

*Ensayo mecánico y de inflamabilidad para piezas de ensayo de FR-PS celular*

Exp. Nº	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Esfuerzo de compresión con 10%, N/cm <sup>2</sup>	LOI %O <sub>2</sub>	Inflamabilidad según DIN 4102 B2 (Ignición lateral)
		Tiempo envejecimien- to en condiciones normales 27 días	Después de 88 horas para 50% humedad	
31	29,4	24	26,6	Superado
32	32,6	23,5	25,1	Superado
33	30,3	22,4	22,5	Superado
34	30,2	22,7	22,9	Superado
35	33,4	30,3	24,1	Superado

35

40

45

50

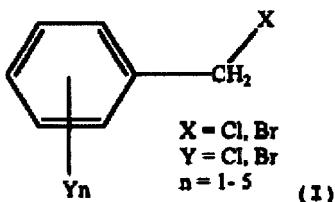
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero estirénico que comprende una cantidad eficaz de piroretardante de un compuesto de fórmula (I) ( $C_6H(5-n)YnCH_2X$ ):



10

15

donde

X es Cl o Br;

20

Y es Cl o Br; y

n es un entero de 1 a 5

25

o una mezcla de dos o más de dichos compuestos de fórmula (I) o sus homólogos y derivados.

25

2. Composición polímera según la reivindicación 1, donde al menos uno de los compuestos de fórmula (I) es bromuro de penta bromo bencilo.

30

3. Composición polímera según la reivindicación 1 ó 2, donde dicho polímero estirénico es un poliestireno celular.

30

4. Composición polímera según la reivindicación 1 ó 2, donde el polímero estirénico es un poliestireno claro de calidad de moldeo por inyección.

35

5. La composición según la reivindicación 1, donde los compuestos de fórmula (I) se eligen de entre: 1,2,3,4-tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro benceno, 1,2,4-tri bromo-6-bromo metil-3,5-diclororo-benceno, 1,2,3,4,5-penta bromo-6-cloro metil-benceno, 1,2,4-tribromo-5-bromo metil-benceno y sus homólogos y derivados o mezclas de los mismos.

45

6. La composición de la reivindicación 1, donde la composición comprende además sinergistas, un promotor de fluidez o una combinación de los mismos, donde dichos sinergistas se eligen entre un compuesto de fosfato o de fósforo y el promotor de fluidez se elige dentro del grupo formado por dimetil difenil butano; dicumil peróxido; alfa,alfa'-bis-terc-butil peroxy diiso propil boazona; 2,3-dimetil-2,3-di-fenil butano; bis(alfa-fenil etil)sulfona; 1,1'-difenil bi-ciclo hexil; 2,2'-dimetil-2,2'-azo butano; 2,2'-dibromo-2,2'-azo butano; 2,2'-dicloro-2,2'-azo butano; 3,3'4,4'-ácido tetra carboxílico de 2,2'-dimetil-2,2'-azo butano; 1,1'-difenil biciclo-pentil; 2,5-bis(tribromo etil)-1,3,4-tiadiazol; maleato de estaño dioctilo y maleato de estaño dibutilo.

7. La composición de la reivindicación 6, donde el compuesto de fosfato o fósforo está presente en una cantidad comprendida entre 0,1% y 10,0% en peso sobre la base de 1001 de polímero de estireno.

50

8. La composición de la reivindicación 7, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo está presente en una cantidad comprendida entre 0,5t y 2,0t en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde dicho compuesto de fosfato o fósforo es 4,4'-bi-fenol bis(difenil fosfato).

55

10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde dicho compuesto de fosfato o fósforo es TPP (trifenil fosfato).

60

11. La composición de la reivindicación 6, donde el citado promotor de fluidez está presente en una cantidad comprendida entre 0,01% y 0,2% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

12. La composición de la reivindicación 6, donde el promotor de fluidez mencionado está presente en una cantidad que oscila entre 0,02% y 0,1% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

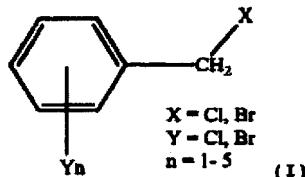
65

13. La composición de la reivindicación 6, donde el promotor de fluidez mencionado es dicumil (2,3-dimetil-2,3-difenil butano).

14. La composición de la reivindicación 1, que comprende además otros aditivos piroretardantes.

15. La composición de la reivindicación 14, donde dichos aditivos se eligen dentro del grupo formado por tris (tribromo neopentil) fosfato, tribromo neopentil alcohol, tetrabromo bisfenol-A-bis(2,3-dibromo propil éter), oligómero epoxi bromado, tris-alil iso cianurato, didocecil 3,3'-tio dipropionato, NOR-116 y mezclas de los mismos.

5 16. Una mezcla madre para la preparación de una composición de polímero estirénico, composición que comprende una cantidad piroretardante de un compuesto de fórmula (I)



donde:

X es Cl o Br;

20 Y es Cl o Br; y

n es un entero comprendido entre 1 y 5;

25 o una mezcla de dos o más de dichos compuestos de fórmula (I) o sus homólogos y derivados.

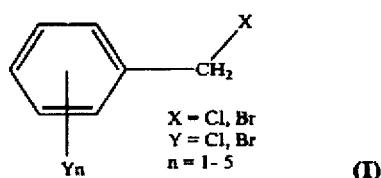
17. La mezcla madre de la reivindicación 16, donde el compuesto de fórmula (I) es bromuro de penta bromo bencilo.

30 18. La mezcla madre de la reivindicación 16 ó 17, donde los compuestos de fórmula (I) se eligen dentro del grupo formado por 1,2,3,4-tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro benceno, 1,2,4-tribromo-6-bromo metil-3,5-diclororobenceno, 1,2,3,4,5-penta bromo-6-cloro metil-benceno, 1,2,4-tribromo-5-bromo metil-benceno y sus homólogos y derivados.

35 19. La mezcla madre según la reivindicación 18, que comprende además otros aditivos piroretardantes.

20. La mezcla madre de la reivindicación 19, donde dichos aditivos se eligen dentro del grupo formado por tris (tribromo neopentil) fosfato, tribromo neopentil alcohol, tetrabromo bisfenol-A-bis(2,3-dibromo propil éter), oligómero epoxi bromado, tris-alil iso cianurato, didodecil 3,3'-tio dipropionato, NOR-116 y mezclas de los mismos.

40 21. Polímero estirénico celular que comprende una cantidad eficaz de piroretardante de un compuesto de fórmula (I)



donde:

X es Cl o Br;

55 Y es Cl o Br; y

n es un entero comprendido entre 1 y 5;

60 o una mezcla de dos o más de dichos compuestos de fórmula (I) o sus homólogos y derivados.

22. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21, que es poliestireno.

65 23. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21 ó 22, donde por lo menos uno de los compuestos de fórmula (I) es bromuro de penta bromo bencilo.

24. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21, donde los compuestos de fórmula (I) se eligen dentro del grupo formado por 1,2,3,4-tetra bromo-5-bromo metil-6-cloro benceno, 1,2,4-tribromo-6-bromo metil-3,5-diclo-

# ES 2 326 036 T3

oro-benceno, 1,2,3,4,5-pentabromo-6-cloro metil-benceno, 1,2,4-tribromo-5-bromo metil-benceno, sus homólogos y derivados.

25. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21, que comprende además otros aditivos piroretardantes.

5 26. El polímero estirénico celular de la reivindicación 25, donde los citados aditivos se eligen dentro del grupo formado por tris(tribromo neopentil) fosfato, tribromo neo-pentil alcohol, tetra bromo bisfenol-A-bis(2,3-dibromo propil éter), oligómero epoxi bromado, tris-alil iso cianuroto, didodecil 3,3'-tio dipropionato, NOR-116 y mezclas de los mismos.

10 27. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21, preparado a partir de una mezcla madre que comprende una cantidad eficaz piroretardante de un compuesto de fórmula (I) según se define en la reivindicación 1.

15 28. El polímero estirénico celular de la reivindicación 1, obtenido por extrusión.

20 29. El polímero estirénico celular de la reivindicación 21, donde el polímero estirénico comprende además sinergistas, un promotor de fluidez o una combinación de los mismos, eligiéndose dichos sinergistas entre un compuesto de fosfato o fósforo y el promotor de fluido se elige dentro del grupo formado por dimetil difenil butano; dicumil peróxido; alfa, alfa'-bis-terc-butil peroxy diisopropil boazona; 2,3-dimetil-2,3-difenil butano; bis(alfa-fenil etil sulfona; 1,1'-difenil biciclo hexil; 2,2-dimetil-2,2'-azo butano; 2,2'-dibromo-2,2'-azo butano; 2,2'-dicloro-2,2'-azo butano; 3,3'4,4'-ácido tetra carboxílico de 2,2'-dimetil-2,2'-azo butano;; 1,1'-difenil biciclo-pentil; 2,5-bis(tribromo etil)-1,3,4-tiadiazol; maleato de estaño dioctilo y maleato de estaño dibutilo.

25 30. El polímero estirénico celular de la reivindicación 29, donde dicho compuesto de fosfato o fósforo está presente en una cantidad comprendida entre 0,1% y 10% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

31. El polímero estirénico celular de la reivindicación 29, donde dicho compuesto de fosfato o fósforo está presente en una cantidad comprendida entre 0,5% y 2,0% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

30 32. El polímero estirénico celular de cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo es 4,4'-bifenol bis(difenil fosfato).

35 33. El polímero estirénico celular de cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo es TPP (trifenil fosfato).

34. El polímero estirénico celular de la reivindicación 29 ó 33, donde se encuentra presente un promotor de fluidez en una cantidad comprendida entre 0,01% y 0,2% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

40 35. El polímero estirénico celular de la reivindicación 34, donde el promotor de fluidez se encuentra presente en una cantidad comprendida entre 0,02% y 0,1% en peso sobre la base de 100% de polímero de estireno.

36. El polímero estirénico celular de la reivindicación 29, donde el promotor de fluidez es dicumil (2,3-dimetil-2,3-difenil butano).

45 37. Utilización de PBB-Br en la fabricación de un polímero estirénico celular piroretardado.

38. La utilización según la reivindicación 37, donde dicho polímero comprende además un sinergista, el cual se elige entre un compuesto de fosfato o de fósforo, un promotor de fluidez o una composición de los mismos.

50 39. La utilización según la reivindicación 38, en la que dicho compuesto de fosfato o de fósforo es 4,4'-bifenol bis(difenil fosfato).

40. La utilización según la reivindicación 38, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo es TPP (trifenil fosfato).

55 41. La utilización según la reivindicación 38, donde el promotor de fluido es dicumil(2,3-dimetil-2,3-difenil butano).

42. La utilización según la reivindicación 37, donde el polímero estirénico es poliestireno.

60 43. Método para hacer piroretardado el poliestireno celular, que comprende la adición a dicho poliestireno de una cantidad eficaz de PBB-Br.

44. El método de la reivindicación 43, que comprende la adición de un sinergista, un promotor de fluido o una combinación de los mismos, sinergista que se elige entre un compuesto de fosfato o fósforo, y el mencionado promotor de fluido se elige dentro del grupo formado por dimetil difenil butano; dicumil peróxido; alfa,alfa'-bis-terc-butil peroxy diisopropil benceno; 2,3-dimetil-2,3-difenil butano; bis(alfa-fenil etil)sulfona; 1,1'-difenil biciclo hexil; 2,2-dimetil-2,2'-azo butano; 2,2'-dibromo-2,2'-azo butano; 2,2'-dicloro-2,2'-azo butano; 3,3'4,4'-ácido tetra carboxílico de 2,2'-

# ES 2 326 036 T3

dimetil-2,2'-azo butano,; 1,1'-difenil biciclo -pentil; 2,5-bis(tribromo etil)-1,3,4-tiadiazol; maleato de estaño dioctilo y maleato de estaño dibutilo.

45. El método de la reivindicación 44, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo es 4,4'-bifenol bis (difenil fosfato).

46. El método de la reivindicación 44, donde el citado compuesto de fosfato o fósforo es TPP (trifenil fosfato).

47. El método de la reivindicación 44, donde el promotor de fluido es dicumil (2,3-dimetil-2,3-difenil butano).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65