

**AÑO** 1958

**Expediente núm.**

240520

040520



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INTRODUCCION

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por DIEZ años, en España

a favor de

SOLVAY & CIE., de nacionalidad

belga domiciliado en 33 Prince Alber, Ixelles,

~~XXXX~~ Bruselas, Bélgica.

~~XXXX~~

por:

• "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE RESINAS SOLU-  
BLES Y FUSIBLES SUSCEPTIBLES DE SER CONVERTIDAS EN RESI-  
NAS INSOLUBLES E INFUSIBLES"

Nº 6574

Agente Sr.

ELZABURU

240520



CARTELA SUBSUNTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INTRODUCCIÓN  
EN  
ESPAÑA  
por DIEZ años

a nombre de SIBRAY S.A., entidad belga, establecida en 35  
Avenue Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"RESINAS TERMOPLÁSTICAS DE LA FÁBRICA DE RESINAS SOLUBLES Y  
INSOLUBLES Y SUEROS PARA USO DE VENTILAS EN RESINAS TERMOPLÁSTICAS  
E INTELIGIBLES "

La presente invención se refiere a copolímeros lineales,  
solubles en los disolventes usuales, que se pueden convertir  
en resinas insolubles e infusibles que no sostienen la combus-  
tión.

5 de este que pueden prepararse copolímeros solubles y fu-  
sibles de compuestos alifáticos, es decir, que contienen  
los enlaces alifáticos, por polimerización en solución, cuan-  
do se detiene la polimerización antes de que comienza la geli-  
ficación. Se obtienen así copolímeros lineales insaturados que,  
1 por la acción del calor o de catalizadores apropiados, pueden  
transformarse en resinas insolubles e infusibles ( patentes  
americanas números: 2.273.791 y 2.361.655 ).



210520

Se han preparado inicialmente copolímeros solubles y  
insolubles por un procedimiento análogo, efectuando la copolimeri-  
zación del monómero bifuncional en presencia de un monómero  
monofuncional, por ejemplo copolimerización de acrilato de diali-  
5 lo con el alilil acrílico ( patentes mexicanas números 2.544.52  
y 2.425.522 ).

Los copolímeros así obtenidos no pueden compararse a  
productos insolubles e inmiscibles mas que cuando contengan  
cantidades relativamente importantes del componente bifun-  
10 cional. Se recomienda siempre un contenido en componente bi-  
funcional superior a 20 %.

Por lo demás, los productos conocidos, cuando se han  
llevado a la temperatura de inflamación, continúan ardiendo  
cuando se retira la fuente de calor. Se dice que sostienen  
15 la combustión.

De acuerdo con la presente invención, las resinas so-  
lubles y miscibles susceptibles de ser convertidas en resinas  
insolubles e inmiscibles, que no mantienen la combustión, es-  
tán constituidas por un copolímero homogéneo que contiene  
20 un 50% de cloruro de vinilo y/o de vinilideno, y 1-2 %  
de un ester alílico de un ácido de saturación escogido en el

grupo que comprende los ácidos acrílico, metacrílico y cloroacri-  
lico.

La preparación de estos copolímeros se efectúa ven-  
35 tajosamente por copolimerización en un disolvente común de  
los monómeros y del agente iniciador. Como disolvente, se uti-  
liza la acetona, el alcohol, el tetracloruro de carbono, etc.  
Operando en presencia de uno de estos disolventes, se puede conver-  
tir más de 50% del cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno  
30 presentes en relación.



240520

Cuando se ha dicho antes, la copolimerización se efectúa en presencia de proporciones de monómeros tales que el producto final contenga menos de 2% del éster alílico. Los copolímeros que contienen cantidades del orden de 2% de éster alílico, se transforman ya muy bien en resinas insolubles e in-  
5 fusibles bajo la acción del calor y/o de catalizadores de polimerización.

Tomando en cuenta las diferencias sensibles de velocidades de polimerización del éster alílico por una parte, y del cloruro de vinilo o de vinilideno, por otra, es conveniente introducir progresivamente el monómero más reactivo, con el fin de obtener un copolímero homogéneo. En el caso del cloruro de vinilo como monómero, se introducirá el éster alílico que se polimeriza más rápidamente a fin de que transcurra la co-  
10 polimerización del cloruro de vinilo. Esta introducción se calcula de manera que se mantenga constante la proporción de éster alílico en la mezcla reaccionante. Se opera del mismo modo con el cloruro de vinilideno o con la mezcla de los cloruros de vinilo y de vinilideno, teniendo en cuenta que la ve-  
15 locidad de polimerización de este último es superior a la del primero.

Cuando la copolimerización está suficientemente avanzada, es decir, cuando ha reaccionado de 60 a 70% del monómero monofuncional inicialmente copurado, se detiene la copolimerización, en todo caso antes de la gelificación, por adición de un no-disolvente del copolímero, por ejemplo, metanol.  
25

Sin embargo, la copolimerización puede detenerse sin precipitación del copolímero por cualquier medio conocido: descenso de la temperatura, adición de inhibidores de polimerización, destilación de los monómeros que no hayan reaccionado,  
30

240520



etc.

El precopolimero puede utilizarse, bien sea en estado sólido después de secar, o bien en solución en el disolvente que ha servido para la copolimerización o cualquier otro disolvente adecuado.

La reticulación del pre-copolimero para obtener una resina insoluble e infusible puede resultar de un simple calentamiento prolongado, de la acción catalítica del catalizador de polimerización, o bien por la adición de otro monómero monofuncional o polifuncional. Se han obtenido buenos resultados, añadiendo de 5 a 25 % en peso de ftalato de dialilo a un precopolimero que contiene 97 % de cloruro de vinilo y 3 % de acrilato de alilo. Malaxando esta mezcla en presencia de 0,5 a 3 % de un catalizador peroxidado, y de 1 a 5 % de un estabilizador del cloruro de polivinilo, se obtiene un "crepe" que puede endurecerse por el calor bajo presión normal.

La resina termoendurecida es insoluble e infusible y no mantiene la combustión. Pueden conseguirse resultados análogos a partir de un precopolimero que contiene de 3 a 15 % de ester alílico sin adición ulterior de un compuesto bifuncional o monofuncional de reticulación.

De una manera general, la resistencia al calor de la resina infusible se mejora cuando se reemplaza el acrilato o el metacrilato de alilo, por cloroacrilato de alilo.

Los pre-copolimeros de los esterres alílicos de los ácidos acrílico, metacrílico y cloroacrílico con el cloruro de vinilo y/o de vinilideno, en solución en acetona, tetracloruro de carbono, dioxano, etc., dan soluciones de viscosidad suficiente que permiten la impregnación de tejidos de fibras naturales o artificiales. Después de evaporación del disolven-

240520



te, los tejidos pre-impregnados superpuestos pueden comprimirse bajo la acción combinada del calor para formar laminados rígidos que no sostienen la combustión.

Los precopolimeros sólidos, con punto de reblandecimiento bajo, después de adición de catalizadores de polimerización, y eventualmente de estabilizadores, pueden ser expulsados en forma de materiales perfilados tales como tubos, barras, etc., y someterse después a la acción prolongada del calor para ser transformados en productos insolubles e infusibles.

#### Ejemplo

Se disuelven a 20° C, bajo presión, en 1200 g. de acetona, 300 g. de cloruro de vinilo. Se incorporan a la solución 4,8 g. de 2 azodiisobutiroitrilo como catalizador y se lleva la solución a 70° C. Se mantiene constante la presión total de la fase gaseosa en el seno del autoclave por adición continua de cloruro de vinilo y de un peso proporcional, previamente calculado, de acrilato de alilo hasta introducir 300 g de cloruro de vinilo y 11 g. de acrilato de alilo. Después de enfriar a 20° C, se retira una solución de copolimero que se precipita por adición de metanol. De esta manera se recogen 375 g. de policloruro de vinilo soluble que contienen aproximadamente 3 % de acrilato de alilo.

En esta composición, el cloruro de vinilo y el acrilato de alilo están combinados en estado de copolimero homogéneo insaturado, no habiendo reaccionado el acrilato de alilo más que por uno de sus enlaces etilénicos.

a.- Se malaxa durante 5 minutos a 120 ° C una mezcla de

100 gr. del copolimero en polvo obtenido por el

240520



procedimiento indicado arriba

25 gr. de ftalato de dialilo

2,5 gr. de estearato de cadmio

5 y se incorporan, al final del malaxado, 2,5 gr. de perbenzoato de butilo terciario, El "crepe" se termoendurece a 125° C. en 15 minutos bajo una presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup>.

10 b.- Se disuelven en 500 gr. de acetona, 100 gr. del copolimero, 25 gr. de ftalato de dialilo y 2 gr. de peroxido de benzoilo. Se impregna un tejido de vidrio con esta solución. Después de evaporación del disolvente, se calientan a 120 grados C, varias capas de este tejido pre-impregnado durante 15 minutos bajo una presión de 10 Kg/cm<sup>2</sup>.

15 N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

20 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de resinas solubles y fusibles susceptibles de ser convertidas en resinas insolubles e infusibles, que no mantienen la combustión, caracterizadas porque están constituidas por un pre-copolimero homogéneo que contine 80-99 % de cloruro de vinilo y/o de vinilideno,  
25 y 1-20 % de un éster alílico de un ácido no saturado escogido dentro del grupo que comprende los ácidos acrílico, metacrílico y cloroacrílico.

30 2ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de resinas solubles y fusibles susceptibles de ser convertidas en resinas insolubles e infusibles.

240520



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

Esta Memoria consta de seis hojas y la presente estritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, 29 MAR 1958

P.A.

Alberto Esteban