



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° P. 16895.

301908
10 JUL. 1964

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de composiciones polímeras".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a perfeccionamientos en composiciones polímeras, en especial composiciones derivadas principalmente de metacrilato de metilo.

Por composiciones derivadas principalmente de metacrilato de metilo, se indican homopolímeros de metacri-

5.



lato de metilo y copolímeros de metacrilato de metilo que contengan pequeñas proporciones de otros comonomeros.

5. Estas composiciones de metacrilato de polimetilo, en general, tienen el inconveniente de sostener la combustión. Constituye un objeto de este invento el proporcionar un procedimiento para la producción de dichas composiciones, dotadas de una inflamabilidad reducida.

10. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el polimerizar monómero -
suelto de metacrilato de metilo con o sin una pequeña -
proporción de otro monómero copolimerizable, mientras esté en la forma de mezcla, con un polímero de cloruro de vinilo o un copolímero del mismo, que contenga una proporción ponderal elevada de unidades de cloruro de vinilo
15. o una forma post-clorada de dicho polímero o copolímero, mezcla que contenga de 5 a 60% en peso del mencionado polímero o copolímero de cloruro de vinilo o forma post-clorada del mismo, y prácticamente, ningún otro polímero o copolímero.

20. El material monómero que puede estar presente con el metacrilato de metilo, comprende, por ejemplo, los ácidos acrílico y metacrílico, los ésteres de ambos, especialmente los ésteres alquílicos inferiores que contengan de 1 a 12 átomos de carbono en la parte alquímica
25. de la molécula, el estireno y los estirenos sustituidos, por ejemplo los estirenos halógeno-sustituidos, y el acrilonitrilo. Para muchos fines, solo se hallará pre-

301908



sente una pequeña proporción de estos otros monómeros, y se obtienen efectos modificadores útiles, cuando está presente del 1 al 15% en peso de estos otros monómeros, sobre la base del peso de metacrilato de metilo.

5. Otros monómeros susceptibles de polimerizarse con cloruro de vinilo para formar copolímeros de uso posible en el procedimiento de este invento, comprenden, por ejemplo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de etilo y acrilonitrilo. Se prefiere que el contenido
10. de cloro del copolímero se mantenga lo más elevado posible con objeto de obtener las mejores propiedades anti-inflamables y, por esta razón, se prefiere que en el copolímero cualquier componente monómero que no contenga cloro, no constituya más del 20% en peso del copolímero.
15. Dado que en el procedimiento de este invento el efecto de emplear cantidades crecientes del polímero o copolímero de cloruro de vinilo consiste en dar origen a la producción de un polímero con propiedades crecientemente modificadas en comparación con el polímero obtenido en ausencia de este polímero o copolímero añadido de cloruro de
20. vinilo, se prefiere que la cantidad del mencionado polímero o copolímero añadido sea suficiente para asegurar una reducción útil de inflamabilidad del polímero producido del procedimiento de este invento, conservando al mismo
25. tiempo en este producto, en un grado lo mayor posible, las útiles propiedades del metacrilato de polimetilo. Por esta razón, se prefiere que la mezcla citada de material

301908



monómero y del polímero o copolímero indicado de cloruro de vinilo o forma post-clorada del mismo contengan de 20 a 40% en peso de la mezcla del polímero o copolímero de cloruro de vinilo ó de la forma post-clorada del mismo.

5. El cloruro de polivinilo es normalmente insoluble en metacrilato de metilo, y con objeto de obtener un producto final de la mayor claridad posible, se prefiere emplear un polímero de cloruro de vinilo que contenga un peso molecular relativamente bajo; por ejemplo, un polímero con un valor K de 10 es adecuado para este objeto. El polímero de cloruro de vinilo se mezcla convenientemente con el metacrilato de metilo añadiendo el polímero o copolímero de cloruro de vinilo en forma de polvo fino, al metacrilato de metilo y dispersándolo en el mismo con agitación.
10. El proceso de polimerización en masa o suelto, se realiza del modo normal. El polímero o copolímero de cloruro de vinilo se dispersa en el monómero líquido y, la mezcla, se somete a continuación a las condiciones de polimerización mientras se conserva en un molde, por procedimientos conocidos. La polimerización puede iniciarse mediante calor o luz y se favorece corrientemente por la presencia de un catalizador de polimerización. Para la polimerización térmica, los catalizadores normalmente usados son los azo-catalizadores en los que las valencias del grupo azoico se acoplan a no-aromáticos distintos, con preferencia átomos de carbono terciarios, tal como $\alpha\alpha$.
15. El proceso de polimerización en masa o suelto, se realiza del modo normal. El polímero o copolímero de cloruro de vinilo se dispersa en el monómero líquido y, la mezcla, se somete a continuación a las condiciones de polimerización mientras se conserva en un molde, por procedimientos conocidos. La polimerización puede iniciarse mediante calor o luz y se favorece corrientemente por la presencia de un catalizador de polimerización. Para la polimerización térmica, los catalizadores normalmente usados son los azo-catalizadores en los que las valencias del grupo azoico se acoplan a no-aromáticos distintos, con preferencia átomos de carbono terciarios, tal como $\alpha\alpha$.
20. El proceso de polimerización en masa o suelto, se realiza del modo normal. El polímero o copolímero de cloruro de vinilo se dispersa en el monómero líquido y, la mezcla, se somete a continuación a las condiciones de polimerización mientras se conserva en un molde, por procedimientos conocidos. La polimerización puede iniciarse mediante calor o luz y se favorece corrientemente por la presencia de un catalizador de polimerización. Para la polimerización térmica, los catalizadores normalmente usados son los azo-catalizadores en los que las valencias del grupo azoico se acoplan a no-aromáticos distintos, con preferencia átomos de carbono terciarios, tal como $\alpha\alpha$.
25. El proceso de polimerización en masa o suelto, se realiza del modo normal. El polímero o copolímero de cloruro de vinilo se dispersa en el monómero líquido y, la mezcla, se somete a continuación a las condiciones de polimerización mientras se conserva en un molde, por procedimientos conocidos. La polimerización puede iniciarse mediante calor o luz y se favorece corrientemente por la presencia de un catalizador de polimerización. Para la polimerización térmica, los catalizadores normalmente usados son los azo-catalizadores en los que las valencias del grupo azoico se acoplan a no-aromáticos distintos, con preferencia átomos de carbono terciarios, tal como $\alpha\alpha$.

301908



5. -azodiisobutironitrilo, y los peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de benzoilo y peróxido de laurilo. Constituyen cantidades adecuadas, de 0,01 a 1% en peso de los componentes monómeros de la mezcla. Para la polimerización foto-activada constituyen ejemplo de catalizadores adecuados la benzoina, la acetoina, la butiroidina y el diacetilo, en concentraciones de 0,01 a 1% en peso de los compuestos monómeros de la mezcla.

10. Las propiedades de retardo de la llama del producto polímero de este invento, pueden mejorarse incluyendo en la mezcla de polimerización agentes de retardo de la llama. Por ejemplo, pueden emplearse útilmente ésteres de ácido fosfórico, especialmente ésteres fosfato halogenados, tales como fosfato de triscloroetilo y fosfatos de trisdibromopropilo. Las parafinas cloradas, por ejemplo "Careclor", son también útiles a este respecto así como los agentes retardadores de llama vendidos con el nombre "Phosgard" que se cree que son el objeto de la patente norteamericana 3.058.941, por ejemplo "Phosgard" C22R y 15. "Phosgard" 442 vendidos por Monsanto Chemical Co. 20.

25. En cualquier etapa del procedimiento, pueden añadirse otros materiales, que incluyen, por ejemplo, tintes, absorbedores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, por ejemplo estabilizadores normales para cloruro de polivinilo y/o metacrilato de polimetilo, y plastificadores.

Este invento resulta especialmente útil cuando se preparan láminas o planchas de metacrilato de polimetilo

301908



304

- en las que es conveniente que posean propiedades de retardo del fuego. Es también de valor especial en la fabricación de hojas o láminas reforzadas con fibra de vidrio en las que capas o capas tejidas o no de fibras de vidrio se impregnan con el material polimerizable que luego se deja polimerizar. Los polímeros obtenidos por el procedimiento de este invento, pueden ser útiles por sí mismos, pero más generalmente se utilizan como parte de algún artículo, por ejemplo una cubierta o revestimiento en un accesorio de alumbrado.
- 5.
- 10.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes se expresan en peso.

- EJEMPLO 1 - En 66,7 partes de metacrilato de metilo se disolvieron 33,3 partes de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (que contenía 16% en peso de unidades de acetato de vinilo) de un valor K de 44. Luego se añadió 0,04 parte de α -azodiisobutironitrilo y la solución se vertió en una célula o cuba formada por dos placas de vidrio separadas por una distancia de 22 mm, por medio de una empaquetadura elástica. La célula se calentó a 59°C durante 10 horas, y luego a 110°C durante 30 minutos. Al enfriarse, la plancha de polímero se separó de las placas de vidrio y se comprobó que ardía solamente a una velocidad mitad de la de una plancha análoga de metacrilato de polimetilo.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2 - En 60 partes de metacrilato de metilo se disolvieron, a 60°C, 30 partes de un copolímero 40:60 del

301908



5. cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo de un valor K de 37 y 10 partes de fosfato de trisdibromopropilo. Luego se añadió 0,04 parte de $\alpha\alpha'$ -azodiisobutironitrilo, y la solución se polimerizó en una célula de vidrio como en el ejemplo 1.

Al enfriarse, la plancha de polímero se retiró y se comprobó que era auto-extintora, de acuerdo con el ensayo D.635-56T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales.

10. EJEMPLO 3 - Se disolvieron 30 partes de cloruro de polivinilo clorado, en 70 partes de metacrilato de metilo al que luego se añadió 0,04 parte de $\alpha\alpha'$ -azodiisobutironitrilo. El cloruro de polivinilo clorado, se obtuvo clorando un copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo (que contenía 16% de residuos de acetato de vinilo) hasta
15. que tuvo una proporción de cloro del 52% en peso.

La mezcla se polimerizó para formar una lámina como en el ejemplo 1.

20. La proporción de inflamación, medida por el ensayo D.635-56T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales fué de 19,05 mm/minuto. La proporción de inflamación del metacrilato de polimetilo solo era de 30,5 mm/minuto.

- EJEMPLO 4 - Se preparó una composición disolviendo 30 partes de copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo 40/60 (% en peso) de un valor K de 37, y 10 partes
25. de "Phosgard" C22R, en 60 partes de monómero de metacrilato de metilo. Se añadió luego 0,02 parte de $\alpha\alpha'$ -azodiisobu-

301908



tironitrilo, 1 parte de dilaurato de estaño dibutilo y 0,02 parte de 2,4-dihidroxibenzofenona.

La composición se utilizó luego para impregnar una capa de fibras de vidrio sin tejer que tenían un índice de refracción de 1,52 y que estaba sostenida sobre una lámina de celulosa regenerada. A continuación se utilizó una segunda lámina de celulosa regenerada para cubrir la capa impregnada y la estructura interlaminar así formada, se calandró con un rodillo para eliminar el aire ocluido. El espesor final de la estructura interlaminar así formada era de aproximadamente 4,8 mm. Se calentó a 60°C hasta endurecerse y luego a 100°C durante una hora para completar la polimerización del metacrilato de metilo.

Después de arrancar las láminas de celulosa regenerada, el laminado resultante se comprobó que tenía un buen color y era autoextintor, de acuerdo con el ensayo D635-56T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 11 de julio de 1.963, nº 27533/63, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Con-

301908



venios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERAS"; ca-

5. racterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones polímeras, caracterizado porque comprende el polimerizar en masa metacrilato de metilo monómero, con o sin una pequeña proporción de otro monómero copolimerizable, mientras

10. se encuentra en forma de mezcla, con un polímero o copolímero de cloruro de vinilo que contenga una proporción elevada, en peso, de unidades de cloruro de vinilo o una forma post-clorada del polímero o copolímero citado; dicha mezcla contiene de 5 a 60% en peso de dicho polímero o copolímero
15. de cloruro de vinilo o forma post-clorada del mismo, y prácticamente, ningún otro polímero o copolímero.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se halla presente metacrilato de metilo junto con 1 a 15% en peso, sobre la base del peso del metacrilato de metilo, de material monómero elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos inferiores de
20. ácidos acrílico y metacrílico que contengan de 1 a 12 átomos de carbono en la parte alquímica de la molécula, estireno, estirenos-halógeno sustituidos y acrilonitrilo.

25. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho copolímero de cloruro de vinilo no contiene más de 20% en peso de cualquier componente monómero

301908



1964

que no contenga cloro.

- 4^a.- Procedimiento según reivindicación 3, caracterizado porque el componente monómero que no contiene cloro, está proporcionado por cualquier acetato de vinilo, acrilato de etilo o acrilonitrilo.
5. 5^a.- Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho copolímero es un copolímero de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno.
10. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla citada contiene de 20 a 40% en peso del polímero o copolímero de cloruro de vinilo o forma post-clorada del mismo, sobre la base del peso de la mezcla.
15. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha mezcla se prepara primero añadiendo el polímero o copolímero de cloruro de vinilo o forma post-clorada del mismo, en forma de polvo fino, al metacrilato de metilo y dispersándolo en él con agitación.
20. 8^a.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se halla también presente un agente conocido por tener propiedades de retardo de la llama.
25. 9^a.- Procedimiento según reivindicación 8^a, caracterizado porque dicho agente es un éster de ácido fosfórico.
- 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

- 11 - 301908



1964

vindicaciones 1 a 9ª, caracterizado porque dicha mezcla se usa para impregnar una capa de fibras de vidrio tejidas o no, y luego se polimeriza.

5. 11ª.- Procedimiento de preparación de composiciones polímeras; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUL. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY