



324831

P-31.595

Nº 88246 U.S. 4444.853 IJ(AMS)

29 MAR 1966

324831

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

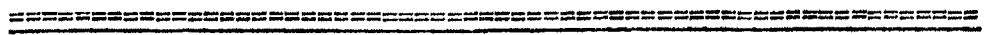
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR LAMINAS ACRILICAS ESTABLES CON SUPERIORES PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA LLAMA".



Este invento concierne a láminas acrílicas estables y a un método para su preparación. Más particularmente concierne a láminas acrílicas que tienen superiores propiedades de resistencia a la llama. Concierne también a láminas acrílicas que poseen cualidades superiores de reducida absorción de agua. Adicionalmente, concierne a láminas acrílicas que muestran una estabilidad acrecentada a la exposición al aire libre dentro de un amplio margen de diferentes climas. Concierne también a láminas acrílicas que tienen una alta temperatura de deformación por calor. Concierne a lámi-



324831

nas acrílicas que tienen superior resistencia estructural y marcada estabilidad dimensional. Conciérne también a láminas acrílicas que pueden ser configuradas y tratadas con facilidad de trabajo. Más particularmente conciérne a láminas acrílicas de claridad resplandeciente que poseen concurrentemente todas las propiedades valiosas antes enumeradas.

De acuerdo con el presente invento se crea un método para preparar una lámina acrílica estable que tiene superiores propiedades de resistencia a la llama, caracterizado por curar una mezcla que comprende de 5 a 25% de un compuesto de fósforo polímero resistente a la llama y un sistema polímero de metacrilato de metilo que comprende al menos 50% de metacrilato de metilo, 5-30% de acrilato de isobornilo o metacrilato de isobornilo y 0-5% de un compuesto acrílico modificador.

Así, la lámina acrílica del presente invento está compuesta de al menos 50% de metacrilato de metilo, 5-30% de metacrilato de isobornilo o acrilato de isobornilo, preferiblemente 10-30%, y más particularmente 12-18%, prefiriéndose el metacrilato de isobornilo, y 5,25% de un compuesto de fósforo polímero resistente a la llama, preferiblemente 10-15% y más particularmente 12-13%.

Aunque se prefiere en la mayor parte de los casos ajustarse rígidamente a la exigencia mínima de 50% para el metacrilato de metilo, éste puede estar sustituido en algunos casos hasta un 5% por un compuesto acrílico modificador, tal como acrilato de etilo, ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo y similares, cuando se desean propiedades especiales. Esta variación está incluida dentro del alcance de es-



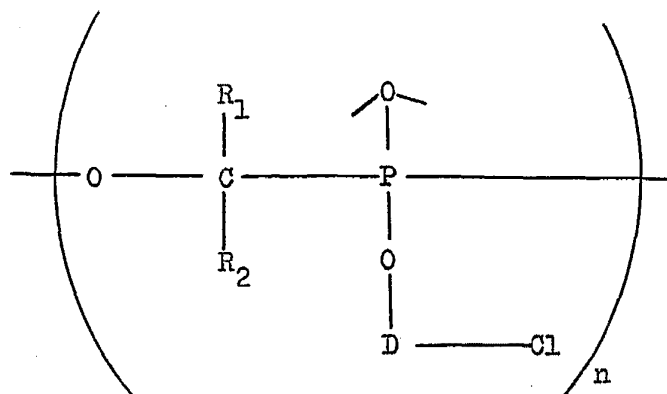
324831

te invento.

El metacrilato de isobornilo debe ser empleado en los márgenes anteriormente descritos y no puede ser sustituido dentro de los fines de este invento. Se necesita
5 ajustarse estrictamente a la identidad y cantidades del metacrilato de isobornilo o del acrilato de isobornilo con el fin de lograr la valiosa concurrencia de propiedades antes enumeradas.

El compuesto de fósforo polímero resistente a la
10 llama puede ser cualquiera entre varios tipos posibles. Puede estar representado por un único compuesto o, por una mezcla de compuestos, según se desee. Estos compuestos de fósforo pueden ser fosfitos, fosfatos o fosfonatos o mezclas de éstos. Pueden contener también halógenos tales
15 como cloro o bromo. Otros sustituyentes que pueden estar presentes incluyen los grupos ciano, nitro, éter, amida u otros, siendo la cuestión importante el que sean compuestos que contienen fósforo polímeros de conocidas cualidades de resistencia a la llama cuando son incorporados a masas plás-
20 ticas. La definición de estos compuestos de fósforo polímeros se puede comprender más completamente con referencia a las patentes USA núms. 3.014.944, 3.014.951; 3.014.954; 3.014.956; 3.020.306; 3.058.941 y 3.161.607.

Un polímero de fosfonato retardador de la llama
25 polimérico particularmente útil está definido en la solicitud número 308.763. Este polímero de fosfonato de adición puede estar caracterizado por la siguiente unidad de repetición:



R_1 y R_2 contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y representan alcoholo, fenilo, fenilalcoholo, alcoholifenilo, alqueno y alcoxycarbonilo. R_1 y R_2 , tomados conjuntamente con el átomo de carbono con el que están unidos, forman un anillo alifático de 5 a 7 átomos de carbono. Este anillo alifático puede estar saturado o mono-insaturado. Se prefiere que el número total de átomos de carbono en $R_1 + R_2$ no sea mayor de 17. Se prefiere además que al menos uno de los R_1 y R_2 representen alcoholo.

La realización de alcoholifenilo de R_1 y R_2 puede constar de uno o más sustituyentes alcoholo sobre el anillo fenilo, según se desee, siempre que se observe o guarde el contenido total en carbono. Además, cuando se emplea un anillo fenilo en R_1 o R_2 , puede contener sustituyentes inertes tales como cloro y similares. Esto entra dentro del alcance de este invento.

D representa un grupo alcoholeno de 2 o 3 átomos de carbono o el grupo alcoholeno alcohol-sustituído en que la porción de alcoholeno contiene de 2 a 3 átomos de carbono y los sustituyentes alcoholo totales hasta 8 átomos de carbono.

El símbolo n es un número entero desde 2 hasta al menos 10.000 y preferiblemente de un valor total que el

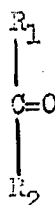
324831

29



peso molecular del polímero es al menos de 800 y particu-
larmente de 800 a aproximadamente 100.000. Este producto es
útil como retardador de la llama y como agente incombustibi-
lizante para diversos sistemas polímeros. Generalmente, los
5 polímeros de este invento que tienen pesos moleculares de
al menos 5.000 aproximadamente y hasta 65.000 y superiores
son, además, útiles como productos retardadores de la lla-
ma e incombustibilizantes por sí mismos.

Los presentes polímeros de fosfonato de adición
10 son preparados haciendo reaccionar, en un margen de aproxi-
madamente -70 a 100°C, preferiblemente de -20 a 60°C, dos
componentes, una cetona enolizable con un clorofosfito cí-
clico. El reaccionante de cetona enolizable puede estar re-
presentado por la fórmula:



15 en que R_2 tiene la estructura



y R_1 y R_2 tienen la significación anteriormente descrita aun-
que realmente cualquier cetona que se enolice se comportará
satisfactoriamente en el procedimiento del presente invento.

Los polímeros de adición son citados en esta so-
20 licitud en concordancia con la definición dada en "Princi-
ples of Polymer Chemistry" por Paul J. Flory, pag. 37 y
siguientes, 1953.

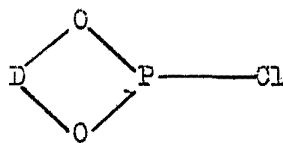
324831

29



Característicamente, los reaccionantes de cetona incluyen acetona, butanona, hexanona, heptanona, octanona, dodecanona, octadecanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, acetofenona, acetoclorofenona, fenilpropanona, clorofenilpentanona, fenilpentanona, difenilhexanona, feniloctanona, fenildodecanona, pentenona, hexenona, dodecenona, ciclopentenona, ciclohexenona, propenilpropanona, butenilpropanona, hexenilhexanona, octenilbutanona, metoxicarbonilpropanona, etoxicarbonilpropanona, metoxicarbonilbutanona, butoxicarbonilbutanona, hexoxicarbonilpentanona, octoxicarboniloctanona, metoxicarbonilpentanona, pentoxicarboniloctenona y octoxicarbonilheptenona. Estas cetonas pueden ser utilizadas en cualquiera de sus formas isómeras siempre que estén de acuerdo con la estructura enolizable antes presentada. Generalmente solo se utilizará una cetona en cualquier reacción pero es posible emplear mezclas de cetonas, si se desea. Dichas mezclas están dentro del alcance de este invento.

El reaccionante de clorofosfito puede estar representado por la fórmula:



en que D tiene la significación previamente indicada. Realizaciones características del reaccionante de halofosfito incluyen clorofosfito de etileno, clorofosfito de propileno, clorofosfito de trimetileno, clorofosfito de dimetil-etileno, clorofosfito de propiletileno, clorofosfito de dibutiletileno, clorofosfito de dimetilpropileno, clorofosfito

324831

29



de butilpropileno, clorofosfito de butiltrimetileno, clorofosfito de dietiltrimetileno, clorofosfito de dibutiletileno, clorofosfito de dimetilptopileno y clorofosfito de butiltrimetileno.

5 Generalmente, el clorofosfito será utilizado como tal, pero en muchos casos es deseable preparar el clorofosfito "in situ" por la feacción del glicol apropiado con tri-
cloruro de fósforo. La cetona es añadida entonces al mismo. Es posible incorporar bromo en el polímero, si se desea, uti-
10 lizando inicialmente un clorofosfito e introduciendo entonces bromuro de hidrógeno en el medio de reacción.

 La reacción antes descrita puede ser conducida sin un disolvente, pero se puede utilizar un disolvente orgáni-
co volátil e inerte con el fin de acelerar la reacción y pro-
15 porcionar un medio en el que la estabilidad del producto no resulte afectada desfavorablemente. Disolventes caracterís-
ticos incluyen ésteres tales como metacrilato de metilo y acetato de etilo; compuestos alifáticos clorados tales como
cloruro de metileno y cloruro de etileno; e hidrocarburos
20 aromáticos tales como xileno, benceno y tolueno.

 La anterior reacción es conducida en un medio áci-
do que es creado por la adición de un ácido propiamente di-
cho o de un compuesto que genera ácido a partir del reaccio-
nante de clorofosfito. Estos incluyen agua, metanol, etanol,
25 ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácidos de Lewis, tales
como trifluoruro de boro y similares.

 El polímero de fosfonato de adición es sustancial-
mente transparente y oscila entre líquidos de incoloros a ama-
rillo de paja y sólidos vitreos. Particularmente útiles son
30 aquellos que son térmicamente estables, al menos hasta apro-



ximadamente 140°C. La solución del polímero de fosfonato de adición puede ser incorporada en el sistema de polímero de metacrilato de metilo y el sistema puede ser despojado del disolvente y de los reaccionantes no utilizados. Esto deja
5 el polímero de fosfonato de adición íntimamente incorporado en el sistema polímero deseado que entonces producirá definitivamente una lámina acrílica estructural de sobresalientes propiedades.

La solución del polímero de fosfonato de adición
10 puede ser incorporada también al sistema de metacrilato de metilo o a un jarabe que consiste en un monómero parcialmente polimerizado o que consiste en una solución de polímero y monómero, despojándose al sistema del disolvente. La mezcla resultante puede ser convertida entonces por métodos con-
15 vencionales en la lámina acrílica de este invento. Otros métodos de incorporar el polímero de fosfonato de adición en el sistema de metacrilato de metilo resultarán evidentes para los técnicos en la materia, por ejemplo los de mezclar en seco, fundir en caliente y otros.

20 Realizaciones preferidas del polímero de fosfonato de adición antes descrito son aquellas en que R_1 y R_2 representan alcoholilo, D representa una cadena alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono y el peso molecular del polímero de fosfonato es al menos de 800, hasta aproximadamente 65.000.

25 Otros compuestos preferidos de fosforo polímeros retardadores y resistentes a la llama son aquellos que contienen halógenos, especialmente cloro o bromo o ambos a la vez.

Aunque se han investigado diversas modificaciones
30 de láminas acrílicas con la idea de desarrollar caracterís-

32483 ↑

29



5 ticas superiores con respecto a las muchas propiedades anteriormente descritas, la experiencia común es que cuando algunas propiedades resultan mejoradas, otras resultan desfavorablemente afectadas. Es un caracter distintivo particular del presente invento el hecho de que se observan comportamientos superiores conjuntamente en las categorías antes mencionadas.

10 Las propiedades de la presente lámina acrílica estable fueron evaluadas por métodos normalizados, tales como los diversos procedimientos ASTM y similares. Las propiedades de resistencia a la llama y de retardo de la llama fueron evaluadas de acuerdo con el procedimiento ASTM D 635-56 T. Para láminas acrílicas que sean aceptables extensamente de forma comercial, éstas deberán estar caracterizadas como
15 incombustibles o autoextinguibles, es decir no se deberán quemar de ninguna forma o si comienzan a quemarse, se deberán extinguir por sí mismos dentro de una distancia definida. La característica de auto-extinción es medida usualmente en milímetros por minuto y se logran consecuentemente valores
20 tales como 2,5 a 5.

La propiedad de absorción de agua fue evaluada de acuerdo con el procedimiento ASTM D 570-59 T. Periodos de evaluación de 7 días en un baño de agua a la temperatura ambiente y de 21 horas en un baño de agua a 60°C dieron consecuentemente valores por debajo de 1,50% en peso de agua absorbida. Frecuentemente se obtuvieron valores de menos de
25 1,25% en peso de agua absorbida. Las realizaciones y márgenes de componentes preferidos anteriormente definidos conducen frecuentemente a valores de absorción de agua de 1% e inferiores.
30



Las evaluaciones de la deformación por calor se efectuaron utilizando el procedimiento ASTM D 648-56. A este respecto se obtuvieron consecuentemente valores obtenidos por encima de 90°C y frecuentemente por encima de 100°C.

5 La lámina acrílica de este invento muestra una sustancial estabilidad frente a las condiciones climáticas al aire libre durante prolongados periodos de tiempo. Esencialmente no se observaron cambios de color ni claridad en periodos de tiempo muy por encima de 1.000 horas, hasta de 6 meses y más. Estas evaluaciones de exposición se efectuaron de acuerdo con los procedimientos normalizados en aparatos de envejecimiento acelerado Fade-Ometer y Weatherometer.

10

El estado de fabricación se cuidó de consecuentemente para que cuando el material laminar esté preparado de acuerdo con técnicas normalizadas, sea fácilmente separado de los moldes sin deformación o rotura. No había evidencia de adhesión a los moldes, y, por esto, la lámina pudo ser producida uniformemente bajo condiciones normales de trabajo. La lámina acrílica mostró una resistencia estructural satisfactoria y pudo ser formada en diversas configuraciones con condiciones normales de trabajo. Por ejemplo, la lámina acrílica de este invento puede ser fácilmente configurada en vacío, a bajas temperaturas de configuración de 150°C o inferiores, de forma que llene uniformemente pequeñas cavidades del molde de aproximadamente 8 cm de diámetro y 4 cm de profundidad.

15

20

25

El resultado sorprendente y considerablemente ventajoso de la lámina acrílica de este invento consiste en que posee todas las cualidades deseadas anteriores, al mismo tiempo y muestra una apreciable estabilidad durante prolongados periodos de uso.

30

324831

29



La lámina acrílica es preparada y fabricada de acuerdo con técnicas conocidas. No es necesario un tratamiento especial. La única exigencia es el rígido ajuste a los componentes y cantidades anteriormente descritos si han de obtenerse todos los resultados valiosos de este invento.

El presente invento puede ser comprendido más completamente a partir de los siguientes ejemplos ilustrativos. Las partes en peso se utilizan en todos ellos.

Ejemplo 1; A) Una solución de 25% de peróxido de acetilo en ftalato de dimetilo fué añadida a metacrilato de metilo para dar una concentración de 0,03% del peróxido.

Porciones de la mezcla a) (anterior) fueron combinadas con los siguientes aditivos:

B) Un retardador de la llama comercialmente disponible Phosgard C₂₂R (un fosfonato que contiene cloro, vendido por Monsanto Chemical Co.) en la cantidad de 12,5 partes fué mezclado con 87,5 partes con la mezcla A).

C) Phosgard C₂₂R en la cantidad de 12,5 partes, fué mezclado con 72,5 partes de la mezcla A) y 15 partes de metacrilato de isobornilo.

D) Phosgard C₂₂R, en la cantidad de 12,5 partes, fué mezclado con 72,5 partes de mezcla A) y 15 partes de metacrilato de t-butilo.

E) Phosgard C₂₂R, en la cantidad de 20 partes, fué mezclado con 80 partes de mezcla A).

Las anteriores mezclas A), B), C), D) y E), fueron curadas entre placas de vidrio por métodos bien conocidos en la técnica. Después de curar, las láminas coladas transparentes fueron retiradas y examinadas en cuanto a las propiedades físicas.

324831

29 M



Muestras de las láminas coladas fueron ensaya-
das a la llama por el método ASTM D 635-56 T. La lámina
colada de la mezcla A) se quemó completamente a una velo-
cidad de 32,5 mm/minuto. La lámina colada de la mezcla B)
5 se quemó completamente, pero a una velocidad más lenta
que A); la velocidad era de 14,25 mm/minuto. La muestra
colada de la mezcla C) resultó ser "autoextinguible" o en
otras palabras: después que la fuente de ignición fué re-
tirada, la muestra se extinguió por sí misma lentamente
10 antes de quemar la total distancia tal como se define en el
método de ensayo ASTM D 635-56 T. Su velocidad de combus-
tión era de solamente 4,5 mm/minuto.

La muestra colada de la mezcla D) se quemó com-
pletamente a una velocidad de 12 mm/minuto.

15 La muestra colada de la mezcla E) resultó ser es-
casamente "autoextinguible" y tenía una velocidad de com-
bustión de 6,5 mm/minuto.

La pieza colada de la mezcla C) resultó absorber
solo 1,3% de agua después de 21 horas en agua a 60°C. La pie-
20 za colada de la mezcla B) absorbió 1,7% de agua mientras
que la pieza colada de la mezcla E) absorbió 2,5% de agua
después de 21 horas de agua a 60°C.

La temperatura de deformación por calor, por el
método de ensayo ASTM D 648-56, para la lámina colada pre-
25 parada a partir de la mezcla C) era de 90°C.

Los datos de exposición acelerada después de
1000 horas en el Atlas Weatherometer produjo solo ligeros
cambios en el color de los bordes de la lámina colada pre-
parada a partir de la mezcla C). Similarmente, la exposi-
30 ción al aire libre real durante 6 meses mostró un pequeño

324831

29



cambio en el aspecto de la lámina colada de la mezcla C) comparado con el trozo testigo no expuesto procedente de la misma lámina.

5 Trozos de lámina colada de la mezcla A) y de la mezcla C) fueron calentados a 150°C durante 1 hora. Las láminas calentadas fueron entonces configuradas en vacío en un embudo Büchner de 75 mm de diámetro utilizando una presión reducida de aproximadamente 725 mm de mercurio. Se encontró un volumen total de 160 ml para la pieza colada configurada en vacío de la mezcla C) comparado con solamente 100 ml para la pieza colada configurada en vacío de la mezcla A). El volumen fué determinado por la cantidad de agua necesaria para llenar las cavidades formadas.

15 Una solución de 1487 partes de clorofosfito de etileno en 2000 partes de dicloruro de metileno fué cargada en un matraz de 5 litros equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y medios para el mantenimiento de una atmósfera de nitrógeno en el matraz. Durante un período de 1 hora, se añadió gradualmente a esta solución un total de 852 partes de acetona a la que se habían añadido 20 partes de agua. Se observó una exotermicidad moderada durante un período de 3 horas después de completarse la adición de acetona. Esta se controló al punto de reflujo, o ligeramente por debajo, por ocasional enfriamiento. Cuando ya 25 no era evidente ningún signo más de reacción exotérmica, la solución fué calentada y agitada a reflujo. Se observó un espesamiento progresivo en la solución, que permaneció completamente transparente e incolora en todo momento. Durante la reacción, muestras de la solución fueron retiradas, disueltas en alcohol metílico y valoradas con una base para 30



determinar los índices de ácido de la solución. Se observó para la solución una disminución gradual en la acidez. Una muestra del polímero final fué aislada por evaporación de una porción de la solución hasta sequedad. El polímero sólido fué pulverizado y mantenido además bajo un vacío de menos de 1 mm durante 20 horas para asegurar la separación de los materiales volátiles. Se encontró un peso molecular número medio de 12.000 para la muestra del producto así aislado.

5
10 Ejemplo 2.- En 70 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes del polímero de fosfonato anterior, 15 partes de metacrilato de isobornilo y 2,5 partes de ácido metacrílico.

15 Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina colada transparente que tenía una excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de la exposición acelerada.

20 Ejemplo 3.- En 72,5 partes de la mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes de Phosgard C₂₂R y 15 partes de acrilato de isobornilo. La mezcla fué colada entre placas de vidrio. Se obtuvo una lámina colada con buenas propiedades de resistencia a la llama.

25 Ejemplo 4.- En 57,5 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes de Phosgard C₂₂R, 15 partes de metacrilato de isobornilo y 15 partes de acrilato de isobornilo. Después de curar entre placas de vidrio se obtuvo una lámina transparente resplandeciente. Era "incombustible" por el método de ensayo ASTM D 635-56 T. Su absorción de agua (por debajo de 1,25% en peso) y las propiedades de exposición

30

324831 29 M.



acelerada eran excelentes.

5 Ejemplo 5.- A) en 75 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 20 partes del Phosgard 442 de Monsanto (un fosfonato que contiene cloro y bromo (un producto de Monsanto Chemical Co.)) y 5 partes de metacrilato de isobornilo. Después de curar entre placas de vidrio, se obtuvo una pieza colada transparente que tenía un grado muy alto de resistencia a la llama. La lámina resistió más de 10 ciclos en el ensayo de ignición en arco eléctrico. En este ensayo, una

10 pequeña muestra fué colocada entre dos electrodos. El voltaje fué aplicado intermitentemente y se contaron el número de ciclos de arco eléctrico para que la muestra ardiese. Fueron observadas la absorción en agua por debajo de 1,50%

15 B) En 80 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 20 partes de Phosgard 442. Después de curar entre placas de vidrio, se obtuvo una pieza colada transparente. Su grado de resistencia a la llama era mucho menor que la pieza colada del ejemplo 5 A). La lámina resistió solo 3 ciclos en el ensayo de ignición en arco eléctrico. Su resistencia al agua era más pobre que la pieza colada del ejemplo 5 A) después

20 de 21 horas en agua a 60°C.

25 Ejemplo 6.- A) En 72,5 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes de Phosgard 442 y 15 partes de metacrilato de isobornilo. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina transparente que resultó ser incombustible por el método de ensayo ASTM D 635-56 T.

30 Un trozo de esta lámina colada (125 x 125 mm) fue calentado en un horno a 150°C durante aproximadamente 1 hora. El trozo caliente fué entonces configurado en vacío so-



bre un embudo Buchner de 75 mm de mercurio. El volúmen total formado fué de 163 ml, medido por la cantidad de agua para llenar la cavidad formada. El mismo ensayo efectuado sobre una lámina colada de la mezcla A) del ejemplo 1 (utilizando las mismas temperatura, presión y embudo) formó solamente hasta un volúmen total de 100 ml.

Un trozo de esta lámina colada (75 x 75 mm) fué calentado en un horno a 180°C durante 1 hora. Después, el trozo fué sumergido en agua a la temperatura ambiente durante 3 meses. La ganancia porcentual en peso fué de solamente 2,17%. Lo mismo se efectuó con un trozo de lámina colada de la mezcla A) del ejemplo 1. La ganancia porcentual en peso fué de 2,01%. La estabilidad térmica de la pieza colada del ejemplo 6 A) fué excelente, siendo casi tan buena como la mezcla A) del ejemplo 1 propiamente dicha.

B) En 88,5 partes de A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes de Fosgard 442. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina transparente.

La lámina colada fué ensayada a la llama por el método de ensayo ASTM D 635-56 T y resultó quemarse con una velocidad de 14,5 mm por minuto.

Un trozo de la lámina colada (125 x 125 mm) fué calentado en un horno de 150°C durante aproximadamente 1 hora. La lámina calentada fué configurada en vacío sobre el mismo embudo Buchner de 75 mm utilizado en el ejemplo 6 A) a una presión reducida de aproximadamente 725 mm de mercurio. El volumen total formado era de 130 ml, medido por la cantidad de agua para llenar la cavidad formada. El trozo configurado se observó que era considerablemente más oscuro de color después de calentar a 150°C que el trozo configurado del ejem-

324831 29



plo 6 A) o el trozo configurado del ejemplo 1 A).

Un trozo de la lámina colada del ejemplo 6 B) fué sumergido en agua durante 21 horas a 60°C. Su ganancia en peso resultó ser de 1,4% mientras que un trozo del ejemplo 5 6 A) sumergido durante 21 horas a 60°C tenía una ganancia en peso de solamente 0,9%.

En los anteriores ejemplos los polímeros de fósforo empleados son los abarcados en la descripción de la patente USA nº 3.014.944.

10 Ejemplo 7:- Clorofosfito de etileno (161 partes) fué cargado en un matraz de 1 litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. Se mantuvo sobre el clorofosfito una atmósfera de nitrógeno. Metilhexilcetona (164 partes) y 5,9 partes de alcohol etílico fueron añadidas gradualmente durante un período de 90 minutos. Se aplicó suficiente enfriamiento para mantener la temperatura en 50°C. Al 15 final de la adición, la mezcla viscosa fué calentada y agitada a 100°C durante 3 horas, después fué mantenida bajo una presión de 0,3 mm durante 90 minutos. Se obtuvo un rendimiento de 20 305 partes de polímero de fosfonato muy viscoso e incoloro que contenía 12,6% de fósforo y 13,6% de cloro.

En 70 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes del anterior polímero de fosfonato, 15 partes de acrilato de isobornilo y 2,5 partes de ácido metacrílico. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina 25 colada transparente que tenía excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

Ejemplo 8.- Clorofosfito de etileno (63 partes) y dietilcetona 30 (86 partes) fueron combinados con agitación. Se observó un calor

324831

29



de reacción exotérmico gradual, haciendo que la temperatura subiese a 39°C después de lo cual la mezcla fué calentada a 100°C durante 2 horas. Entonces la mezcla fué sometida a rec-
tificación a 110°C bajo 10 mm de presión hasta que no se pudo
5 separar más destilado. El residuo de polímero de fosfonato (94 partes) era un aceite amarillo claro.

En 70 partes de la mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12,5 partes del anterior polímero de fosfonato y 18 partes de acrilato de isobornilo. Después de colar entre pla-
cas de vidrio, se obtuvo una lámina colada transparente que
10 tenía excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

Ejemplo 9.- A una solución agitada de 246 partes de clorofos-
15 fito de 1,2 -propileno en 322 partes de dicloruro de metilo, mantenida bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadieron en un período de 1 hora, 127 partes de acetona que contenían 0,3 partes de agua. Se continuó la agitación durante un período de 1 hora, durante cuyo tiempo la temperatura de la mezcla
20 subió espontáneamente desde 32 a 39°C. La mezcla fué calentada entonces y agitada al punto de reflujo durante un total de 100 horas. El polímero de fosfonato resultante fué aislado por evaporación de una porción de la solución hasta sequedad. El polímero sólido fué pulverizado y mantenido además bajo
25 un vacío de menos de 1 mm durante 20 horas para asegurar la separación de la materia volátil.

En 70 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 15 partes del anterior polímero de fosfonato y 15 partes de metacrilato de isobornilo. Después de colar entre placas de vi-
30 drio, se obtuvo una lámina colada transparente que tenía exce-



lente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

5 Ejemplo 10:- Se añadió acetona (79 partes) que contenía 0,6 partes de agua durante un período de 30 minutos a una solución agitada y cubierta con nitrógeno de 169 partes de clorofosfito de 1,3-butileno en 216 partes de dicloruro de metileno. Entonces la mezcla fué calentada y agitada a la temperatura de reflujo durante un total de 100 horas. La solución
10 viscosa incolora resultante tenía un índice de ácido de 2 (mg de KOH por gramo de muestra). Una porción de la solución fué evaporada hasta sequedad para proporcionar una muestra de polímero de fosfonato sólido. Esta fué pulverizada y mantenida además bajo un vacío de menos de 1 mm durante 20 horas
15 para asegurar la separación del material volátil.

En 75 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 12 partes del anterior polímero de fosfonato y 13 partes de metacrilato de isobornilo. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina colada transparente que tenía
20 excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

Ejemplo 11.- Una mezcla de 286 partes de acetoacetato de etilo y 10 moles por cien de etanol fué agitada a 40-50°C. Mientras,
25 se añadieron 225 partes de clorofosfito de etileno. La mezcla fué calentada sobre un baño de vapor de agua durante 2 horas y después sometida a rectificación a menos de 1 mm de presión para separar los componentes volátiles. El residuo era un polímero de fosfonato de adición.

30 En 70 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron



16 partes del anterior polímero de fosfonato y 14 partes de acrilato de isobornilo. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina colada transparente que tenía excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

Ejemplo 12: - Ciclohexanona redestilada (323,4 partes) fué añadida con agitación a una mezcla de 379 partes de clorofosfito de etileno en 644,1 partes de dicloruro de metileno durante un período de 1 hora mientras se mantuvo la temperatura de la mezcla de 0 a 1°C. La mezcla fué agitada a 0-6,5°C durante 6 horas, de 6,5 a 23°C durante 16 horas y a 48°C durante 4 horas, después de lo cual tenía un índice de ácido, basado sobre polímeros sólidos, de 4,31. Una muestra del sólido de polímero de fosfonato aislada por evaporación del disolvente y del exceso de ciclohexanona bajo vacío, fundía a aproximadamente 120°C.

En 78 partes de mezcla A) del ejemplo 1 se mezclaron 11 partes del anterior polímero de fosfonato y 11 partes de metacrilato de isobornilo. Después de colar entre placas de vidrio, se obtuvo una lámina transparente colada que tenía excelente resistencia a la llama, baja absorción de agua, alta temperatura de dureza Vicat y buenos datos de exposición acelerada.

La presente solicitud que corresponde a la formulada en los Estados Unidos de América, con fecha 1 de abril de 1965, bajo el nº 444.853, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



29

324831

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

5. 1.-Un método para preparar láminas acrílicas estables con superiores propiedades de resistencia a la llama, caracterizado por curar una mezcla que comprende de 5 a 25% de un compuesto de fósforo polímero resistente a la llama y un sistema polímero de metacrilato de metilo que
10 comprende al menos 50% de metacrilato de metilo, 5-30% de acrilato de isobornilo o metacrilato de isobornilo y 0-5% de un compuesto acrílico modificador.

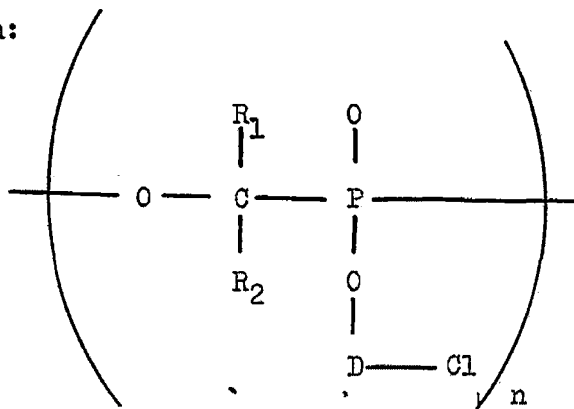
2.-Un método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que dicho acrilato de isobornilo o metacrilato de isobornilo se emplea en el margen de aproximadamente 10 a 30% y dicho compuesto de fósforo polímero se emplea en el margen de aproximadamente 10 a 15%.

3.-Un método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que dicho acrilato de isobornilo o metacrilato de isobornilo se emplea en el margen de aproximadamente 12 a 18% y dicho compuesto de fósforo polímero se emplea en el margen de aproximadamente 12 a 13%.

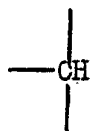
4.-Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que



como compuesto de fósforo polímero se utiliza un polímero de fosfonato de adición caracterizado por la unidad de repetición:



en que n es un número entero de 2 a aproximadamente 10.000;
 5 D es alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono o alcoholeno alcohol-sustituído en que el alcoholeno contiene de 2 a 3 átomos de carbono y la sustitución de alcohol totaliza hasta 8 átomos de carbono; R₁ y R₂, tomados individualmente, contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y consisten
 10 en alcoholo, fenilo, fenil-alcoholo, alcoholfenilo, alqueni-
 lo o alcocarbonilo, y R₁ y R₂, tomados colectivamente con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo alifático saturado o mono-insaturado de 5 a 7 átomos de carbono teniendo dicho R₂ la estructura



15 5.- Un método para preparar láminas acrílicas estables con superiores propiedades de resistencia a la llama.



29

324831

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

La presente Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAR 1900

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Poder

RM