

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE P.25358/26200-SPAIN.

417868



Int. Cl. A: C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS ACRILICOS
TERMOPLASTICOS.

=====
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====
Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de copolímeros termoplásticos adecuados para utilizarse como polvos de moldeo o para su extrusión en artículos conformados, más particularmente para la obtención
5. de copolímeros termoplásticos que contienen grupos ácido car



boxílico y grupos anhídrido. 417868

- Los polímeros termoplásticos y en particular los polímeros tales como polimetacrilato de metilo o poliestireno, son de un valor comercial considerable para utilizarse como
5. polvos de moldeo, teniendo en cuenta que tales polvos pueden ser conformados y moldeados bajo la influencia de calor y presión, para dar artículos que poseen excelentes propiedades con respecto a transparencia, resistencia a la intemperie, resistencia al impacto y resistencia al agua.
10. Aunque los polímeros tales como polimetacrilato de metilo y poliestireno son adecuados para muchas aplicaciones, sería ventajoso, para alguna de ellas, que el polímero empleado tuviera un punto de reblandecimiento incrementado y una resistencia incrementada al agrietado por disolventes,
15. tal como acetato de etilo. Con anterioridad ya se han preparado copolímeros acrílicos de alto punto de reblandecimiento recurriendo al empleo de monómeros tales como N-aril-maleimidadas, pero estos monómeros son normalmente costosos. Ya es conocido que pueden prepararse productos que poseen puntos de reblandecimiento incrementados, mediante copolimerización
20. de ácido metacrílico con metacrilato de metilo, pero dichos productos no son satisfactorios para utilizarse como polvo de moldeo debido a que los productos volátiles desprendidos durante el procesado dan lugar a imperfecciones superficia-
25. les en los artículos moldeados. Estas imperfecciones son denominadas de aquí en adelante como "marcas por salpicadura". Se ha encontrado ahora que pueden producirse copolímeros termoplásticos de elevado punto de reblandecimiento, que pueden ser moldeados satisfactoriamente a artículos que poseen una
30. resistencia mejorada al agrietamiento por disolventes, me-



dianete copolimerización de un monómero principal etilénicamente insaturado con monómeros carboxílicos etilénicamente insaturados seleccionados y ulterior conversión de algunos de los grupos ácido carboxílico en grupos anhídrido de ácidos carboxílicos.

5.

Por consiguiente, se proporciona un copolímero termoplástico adecuado para moldeo o extrusión, que comprende de 50 a 99 % en peso de unidades derivadas de un monómero principal etilénicamente insaturado que consiste principalmente en un metacrilato de alquilo o estireno y de 1 a 50 % de una mezcla de unidades etilénicamente insaturadas de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos, derivadas de un ácido acrílico α -sustituido, estando por lo menos el 5 % y con preferencia por lo menos el 10 % en peso de dicha mezcla en forma de unidades anhídrido.

10.

15.

El monómero principal etilénicamente insaturado consiste predominantemente en un metacrilato de alquilo o estireno, pero puede contener hasta 15 % en peso de los monómeros totales empleados de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, excluyendo los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. El metacrilato de alquilo deberá ser elegido entre los metacrilatos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los otros monómeros etilénicamente insaturados, que comprenden hasta el 15 % en peso de los monómeros totales empleados, se eligen con preferencia entre los acrilatos de alquilo en los cuales el grupo alquilo puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, debido a que estos materiales pueden usarse para ajustar las propiedades de flujo en fundido del polvo de moldeo.

20.

25.

30.

En una versión preferida, el polímero termoplástico



- contiene de 2 a 25 %, particularmente de 5 a 20 % en peso de la mezcla de unidades ácido carboxílico y anhídrido de ácido carboxílico, basado en el peso del copolímero termoplástico, estando constituido el resto por el monómero principal etilénicamente insaturado. Por lo menos el 5 % y con preferencia por lo menos el 10 % de la mezcla de unidades ácido carboxílico y anhídrido de ácido carboxílico, deberán estar en la forma anhídrido. En general, cuanto más elevada sea la concentración de unidades ácido copolimerizadas mayor será el grado de conversión en unidades anhídrido, al objeto de obtener un nivel aceptablemente bajo de marcas por salpicadura.
- 5.
- 10.

- Los monómeros principales etilénicamente insaturados, preferidos, son los metacrilatos de alquilo debido a su alta resistencia a la intemperie.
- 15.

- Es preferible que el metacrilato de alquilo sea el metacrilato de metilo ya que los productos poliméricos basados en metacrilato de metilo tienen la mayor utilidad con respecto a dureza y una adecuabilidad general para la fabricación de productos moldeados o extruídos. Los productos de mayor utilidad contienen al menos 50 % pero no más de 99 % en peso, con preferencia de 75 a 98 % y en particular de 80 a 95 % en peso, de metacrilato de metilo, comprendiendo el resto unidades derivadas del monómero carboxílico etilénicamente insaturado pero conteniendo como mínimo 5 % y con preferencia como mínimo 10 % en peso, del ácido carboxílico, de unidades anhídrido. Como ya se ha indicado, los copolímeros de metacrilato de metilo y ácido metacrílico han resultado proporcionar artículos de moldeo que poseen imperfecciones superficiales indeseables, siendo necesario convertir por lo
- 20.
- 25.
- 30.



menos el 5 % de las unidades ácido que forman el copolímero en unidades anhídrido de ácido, para reducir la severidad de este problema a un nivel que sea aceptable para los fabricantes de artículos moldeados.

5. El ácido metacrílico ha resultado ser el más adecuado de los ácidos acrílicos α -sustituídos para utilizarse en esta invención, pero puede ser reemplazado por cualquier otro ácido acrílico α -sustituído, con preferencia con un sustituyente hidrocarbonado, que no de lugar a un grado significativo de reticulación durante la etapa de tratamiento
10. térmico necesaria para convertir por lo menos el 5 % en peso de las unidades ácido carboxílico en unidades anhídrido. El grado de reticulación no deberá ser tan elevado que el índice de flujo en fundido del copolímero sea inferior a 0,1,
15. cuando se ensaya de acuerdo con el método ASTM 1238-62T empleando una temperatura de extrusión de 210°C, una carga de 10 kg y una boquilla standard de 0,2096 cm de diámetro.
El ácido metacrílico constituye una elección de ácido muy adecuada debido a la facilidad con la cual puede
20. copolimerizarse en diversos sistemas de polimerización, incluyendo los sistemas de polimerización en emulsión, suspensión, solución y en masa, y debido a que da lugar a una mejora muy significativa en las propiedades deseadas. A la hora de elegir otros ácidos acrílicos α -sustituídos deberá prestarse
25. atención para asegurar que las condiciones de reacción a emplear son tales que el ácido seleccionado polimerice sustancialmente de forma completa al copolímero. La presencia de ácido sin polimerizar o la presencia de ácido en forma de un homopolímero, puede reducir el punto de reblandecimiento
30. obtenible y puede dañar la calidad y claridad superficiales



de los artículos moldeados por inyección. Aunque el ácido libre o su homopolímero puede separarse del copolímero mediante extracción, dicho proceso sería económicamente poco atractivo.

5. El ácido acrílico ha resultado ser ineficaz para utilizarse en la presente invención. Cuando se polimeriza en sistemas acuosos de emulsión o suspensión, el monómero está expuesto a su distribución en la fase acuosa. Incluso cuando las condiciones de reacción son elegidas de tal modo que se asegure la copolimerización, por ejemplo en un sistema de polimerización en masa, se ha encontrado que el polímero resultante, después del tratamiento térmico para convertir una mayor proporción de las unidades ácido carboxílico en unidades anhídrido, no muestra mejora alguna en el punto de reblandecimiento con respecto al correspondiente homopolímero de metacrilato de metilo.
- 10.
- 15.

- La conversión de los grupos ácido carboxílico copolimerizados en grupos anhídrido se consigue más convenientemente mediante tratamiento térmico. Se ha encontrado que las temperaturas relativamente bajas, es decir en la región del punto de reblandecimiento Vicat del copolímero, llevarán a cabo la conversión de por lo menos 5 % de los grupos ácido carboxílico copolimerizados a la forma anhídrido en el caso de que el tratamiento térmico sea muy prolongado. Sin embargo, para fines prácticos, el tratamiento térmico deberá realizarse a por lo menos unos 30°C por encima del punto de reblandecimiento Vicat del polímero termoplástico que ha de ser tratado para convertir las unidades ácido carboxílico a unidades anhídrido, y con preferencia a por lo menos unos 50°C por encima del punto de reblandecimiento total Vicat para
- 20.
- 25.
- 30.



convertir como mínimo 10 % de los grupos ácido carboxílico copolimerizados en la forma anhídrido.

- De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un copolímero termoplástico
5. como el anteriormente descrito, cuyo proceso comprende copolimerizar un monómero principal etilénicamente insaturado, como el ya definido, con un ácido acrílico α -sustituido, y tratar el producto resultante a una temperatura superior a su punto de reblandecimiento total Vicat y con preferencia a
10. por lo menos 50°C por encima de dicho punto de reblandecimiento total Vicat, hasta que por lo menos el 5 % y con preferencia por lo menos el 10 % en peso del ácido carboxílico copolimerizado haya sido convertido en unidades anhídrido de ácido carboxílico.

15. Cuando el monómero principal etilénicamente insaturado es metacrilato de butilo, el copolímero deberá tratarse a una temperatura de por lo menos 150°C y con preferencia de por lo menos 230°C.

20. La etapa de polimerización del proceso de esta invención, puede efectuarse usando las técnicas convencionales conocidas, que incluyen el empleo de procesos de polimerización en suspensión, emulsión, solución o en masa.

25. Por conveniencia y debido a los resultados óptimos, se prefiere el empleo de un proceso de polimerización en suspensión. En dicho proceso, el monómero líquido se dispersa en una fase acuosa que contiene un agente dispersante adecuado, mediante agitación, para formar una dispersión de gotitas de monómero en la fase acuosa. Los agentes dispersantes adecuados en el proceso de esta invención, son las sales de metales alcalinos de ácido polimetacrílico o ácido poliacrílico,
- 30.



hidroxiethylcelulosa, metilcelulosa, acetato de polivinilo hidrolizado, gelatina y almidón.

- Los catalizadores normalmente empleados son aquellos que son solubles en el sistema monómero utilizado, pudiéndose mencionar como ejemplos de los mismos el peróxido de benzoylo, peróxido de lauroilo y los catalizadores azo entre los cuales constituye un ejemplo el α, α' -azodisobutironitrilo. Pueden estar presentes también auxiliares de la granulación para ajustar el pH del medio de reacción al objeto de permitir el uso eficaz de los agentes granuladores, tales como las sales de ácido polimetacrílico. Como auxiliares de la granulación adecuados, se mencionan hidrogenofosfato disódico, hidrogenofosfato dipotásico, hidrogenofosfato diamónico y boratos y tartratos de metales alcalinos. Pueden incluirse también materiales auxiliares adicionales, tales como agentes de transferencia de cadenas, para controlar el peso molecular. Los agentes de transferencia de cadenas adecuados son laurilmercaptan y otros mercaptanes de cadena recta o t-dodecilmercaptan.
- 5.
- 10.
- 15.
20. La polimerización se efectúa en un recipiente de reacción agitado que puede estar sellado o abierto a la atmósfera (en cuyo caso deberá utilizarse un condensador de reflujo). El recipiente y su contenido se calienta a la temperatura de reacción deseada la cual está comprendida entre 40
25. y 140°C, con preferencia entre 60 y 90°C.
30. Una vez completada sustancialmente la polimerización, las partículas de polímero pueden aislarse fácilmente por simple filtración de las partículas del medio acuoso, lavado para separar impurezas y secado para eliminar el exceso de humedad. En esta etapa del proceso, el producto de la invención consiste esencialmente en un copolímero del monómero



- principal etilenicamente insaturado y ácido carboxílico etilenicamente insaturado. Con el fin de introducir grupos anhídrido de ácido carboxílico en la cadena, el polímero deberá tratarse adicionalmente. Para esta operación puede emplearse
5. cualquier aparato adecuado, pero es más conveniente efectuar la misma alimentando el polvo seco a un extruder ventilado que opera por encima del punto de reblandecimiento total Vicat del polímero y que permita la separación de los materiales volátiles del polímero fundido. Al objeto de convertir por lo
10. menos el 5 % en peso de los grupos ácido carboxílico en grupos anhídrido, se ha encontrado que, en el caso de un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico, el copolímero deberá tratarse a una temperatura superior a 150°C, con preferencia de 230 a 270°C. Puede ser necesario repetir el procedimiento de pasar el copolímero a través del extruder ventilado, con el fin de obtener el nivel deseado de conversión en grupos anhídrido de ácido carboxílico.

- La composición de las muestras poliméricas antes y después de la etapa de calentamiento, puede determinarse fácilmente mediante técnicas espectrofotométricas con infra-rojos utilizando películas prensadas calientes de un espesor medido exactamente. Puede emplearse cualquier espectrómetro adecuado que opere en la gama de 4.000 a 1.600 cm^{-1} , tal como el espectrofotómetro de doble retícula de haz luminoso
20. Perkin-Elmer 457. Se describe el siguiente método con referencia a la determinación de la concentración de grupos ácido metacrílico y anhídrido metacrílico en un polímero consistente principalmente en unidades de metacrilato de metilo.

- El espesor de las muestras es convenientemente de
30. 40 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ para las determinaciones en la gama de 1-10 %



- de ácido metacrílico y 0,5-5 % de anhídrido metacrílico. Para niveles de anhídrido metacrílico del orden de 5 a 10 %, es adecuado un espesor de película de $25 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$. Se preparan muestras de película empleando una prensa de laboratorio
5. con medios para calentar las platinas a 200°C y con medios de refrigeración con agua. Las muestras pueden prepararse, por ejemplo, a 180°C seguido por un rápido enfriamiento en un tiempo comparativamente corto, de modo que no se presente ninguna conversión sustancial de grupos ácido en grupos anhídrido. El espesor de las películas deberá medirse exactamente empleando un calibre micrométrico. Para determinar las concentraciones de grupos ácido y anhídrido, es necesario proporcionar muestras de calibración. En el caso de la calibración de ácido metacrílico, se utilizan muestras de copolímeros de metacrilato de metilo/ácido metacrílico que contienen cantidades exactamente cargadas de ácido metacrílico en la gama de 1 a 10 %. Estos valores deberán ser corregidos empleando una muestra de homopolímero de polimetacrilato de metilo ya que este último muestra una ligera absorbancia en la
10. región en la cual se absorben los grupos ácido metacrílico (aproximadamente 3.280 cm^{-1}). Los valores de absorbancia corregidos por unidad de espesor, son tratados contra el contenido en ácido metacrílico, para dar una curva de calibración que mediante su empleo se determina exactamente el contenido
15. ácido de una muestra para utilizarse como un standard. La calibración para los grupos anhídrido metacrílico se efectúa empleando una célula que contiene soluciones a concentraciones que varían entre 0,5 y 2 g de anhídrido glutárico por 100 cm^3 de cloroformo seco. Una célula de 0,1 mm de espesor
20. que contiene la solución standard es emparedada a una pelí-
- 25.
- 30.



- cula de un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico de contenido en ácido metacrílico conocido, de espesor 40 μ m aproximadamente, y se mide la absorbencia en 1.805 cm^{-1} que compensa la absorción de cloroformo en el haz luminoso de comparación del espectrofotómetro. Estas muestras de calibración pueden emplearse para calibrar una muestra de película preparada a partir de un terpolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico/anhidrido metacrílico, pudiéndose utilizar este último como un standard permanente. Este standard deberá ser almacenado en un desecador para asegurar resultados reproducibles.
- 5.
- 10.

- Empleando estas muestras de calibración, los contenidos en ácido metacrílico y anhidrido metacrílico de copolímeros, pueden determinarse midiendo la absorbencia del copolímero a 3.280 y 1.805 cm^{-1} respectivamente haciendo posible determinar la absorbencia del polimetacrilato de metilo a estas longitudes de onda y el espesor de las muestras.
- 15.

- En los dibujos adjuntos, las figuras 1, 2 y 3 muestran espectros típicos obtenidos en la región de 4.000 a 1.600 cm^{-1} para polimetacrilato de metilo, un copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico y un terpolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico/anhidrido metacrílico, respectivamente, e ilustran el método empleado para calcular la absorbencia en una longitud de onda particular. De este modo, en la figura 1 la absorbencia a 3.280 cm^{-1} para polimetacrilato de metilo viene dada por la expresión
- 20.
- 25.

$$\log_{10} \frac{A_1 G_1}{A_1 B_1} . \text{ En la figura 2, la absorbencia no corregida}$$

- para el copolímero viene dada por la expresión $\log_{10} \frac{A_2 G_2}{A_2 B_2}$
- 30.



y la absorbencia corregida por unidad de espesor (Q) se calcula como

$$Q = \frac{\log_{10} \frac{A_2 C_2}{A_2 B_2}}{t_2} - \frac{\log_{10} \frac{A_1 C_1}{A_1 B_1}}{t_1}$$

5. en donde t_1 y t_2 son los espesores de las películas de homopolímero y copolímero respectivamente. La concentración de ácido metacrílico (% en peso) viene dada entonces por la expresión $Q \cdot x$, en donde x es una constante de calibración derivada de una muestra de copolímero standard.

10. En el caso de la determinación de anhídrido metacrílico de la figura 3, no es necesario corrección alguna de la absorbencia en el homopolímero y la absorbencia por unidad de espesor es simplemente:

$$\frac{\log_{10} \frac{A_3 C_3}{A_3 B_3}}{t_3}$$

15. en donde t_3 es el espesor de la película de terpolímero. La concentración de anhídrido metacrílico (% en peso) se obtiene entonces multiplicando este valor de absorbencia por una constante de calibración b derivada de la muestra que contiene anhídrido standard.

20. La etapa de tratamiento térmico de esta invención no solo proporciona productos que pueden ser moldeados o extruidos para dar artículos acabados que tienen buena calidad superficial, sino que también incrementa significativamente el punto de reblandecimiento de los copolímeros.

25. Después de un tratamiento térmico en un extruder,



el producto puede ser convertido en una forma física adecuada para las aplicaciones de los polvos de moldeo, mediante métodos conocidos, por ejemplo por extrusión del producto en forma de cordoncillo el cual se corta ulteriormente en gránulos. Alternativamente, el polímero puede extruirse directamente en forma de artículos conformados tales como láminas, hojas y películas, incluyendo películas sopladas.

5.

En otra versión del proceso, puede incorporarse en una máquina para la producción de artículos conformados, un medio de calentamiento del copolímero para convertir las unidades ácido en la cantidad necesaria de unidades anhídrido y un medio para separar el material volatilizado. Por ejemplo, el transportador de husillo de una máquina de moldeo por inyección puede ser adaptado para proporcionar un

10.

ciclo de calentamiento suficiente y un medio para separar el material volatilizado, de modo que pueda fabricarse directamente en un artículo conformado de elevado punto de reblandecimiento y buena calidad superficial, un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico en una forma adecuada, a condición de que por lo menos el 5 % de las unidades ácido sean convertidas en unidades anhídrido antes de la operación final de moldeo del artículo.

15.

20.

Una importante ventaja conferida a los artículos conformados fabricados a partir de los productos de esta invención, es la elevada resistencia al agrietamiento por disolventes. A este respecto, los productos son superiores a los polímeros y copolímeros ya conocidos.

25.

La resistencia al agua de los copolímeros de esta invención, tal y como se indica por el efecto del agua sobre el punto de reblandecimiento de los copolímeros, es sorprenden-

30.



- dentamente buena, siendo comparable con la resistencia al agua de los productos de la técnica anterior, tales como los homopolímeros de metacrilato de metilo. Aunque se observa una caída en el punto de reblandecimiento cuando se sumergen en agua muestras de polímeros de la técnica anterior y los polímeros de esta invención, este efecto puede invertirse simplemente secando las muestras a unos 80°C
5. tras lo cual los puntos de reblandecimiento de los polímeros de la técnica anterior y de los polímeros de esta invención, retornan a sus valores originales.
- 10.

Los artículos acabados pueden ser producidos a partir del producto mediante cualquiera de los procesos conocidos, incluyendo moldeo por inyección, por compresión, por soplado o extrusión.

15. Los productos de la invención pueden emplearse en muchas aplicaciones incluyendo accesorios para la iluminación de vehículos.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos:

20. EJEMPLO 1

- En un matríz de cristal, de 5 litros, acoplado con un agitador y condensador de reflujo, se cargan 2 litros de agua, 13,1 g de ácido metacrílico, 14 g de hidrogenofosfato de sodio y 1,2 g de polimetacrilato sódico. Se burbujea nitrógeno a través del matríz a la vez que se agita el contenido. Se añaden entonces 1.300 g de metacrilato de metilo, 5,3 g de laurilmercaptán, 2,7 g de azodiisobutironitrilo y 3,3 g de alcohol estearílico, y la mezcla se agita entonces fuertemente bajo un manto de nitrógeno y se calienta a 75°C.
- 25.
- 30.



Después de 1 hora, la temperatura se eleva a 98°C durante otra hora más, para completar la reacción. A continuación, el producto se enfría, se centrifuga, se lava con agua y se seca a 80°C.

5. El producto seco se extruye a 250°C en un cordoncillo, empleando un extruder acoplado con un sistema de ventilación por desgasificación en vacío, y se corta dicho cordoncillo en gránulos. El compuesto resultante tiene un índice de flujo en fundido, medido bajo las condiciones descritas, de 1,1.
- 10.

El compuesto, cuando se moldea por compresión a 210°C, proporciona artículos de moldeo claros y transparentes de excelente color. El punto de reblandecimiento total Vicat (determinado por el método de la norma británica 2782) de los artículos de moldeo, fué de 119°C, aproximadamente 1°C más elevado que el punto de reblandecimiento de un homopolímero de metacrilato de metilo preparado mediante un proceso similar.

- 15.

EJEMPLO 2

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que el polimetacrilato sódico se reemplaza por un peso equivalente de poliácrlato sódico. El punto de reblandecimiento total Vicat del producto obtenido fué de 120°C y el índice de flujo en fundido de 1,1.

EJEMPLOS 3 a 6

25. Se repite el procedimiento de polimerización del ejemplo 1 empleando un autoclave de acero inoxidable, de 23 litros, cargado con los siguientes ingredientes:

417868

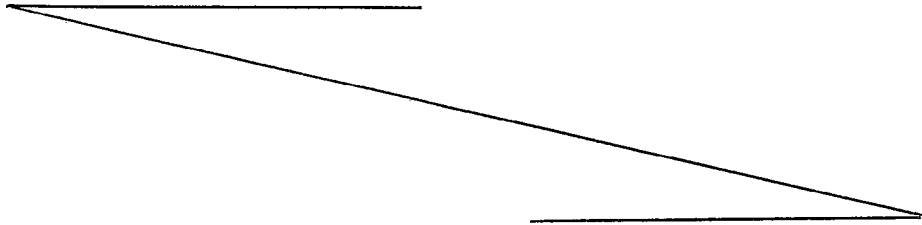


		Cantidades mostradas en la siguiente tabla
5.	Acido metacrílico	
	Metacrilato de metilo	
	Agua	10 kg
	Hidroxietilcelulosa	8 g
	Lauril-mercaptán	43 g
	Azodisobutironitrilo	20 g
	Alcohol estearílico	25 g

Después de la polimerización, los productos se secan a 80°C. El rendimiento de polímero fué practicamente cuantitativo y empleando el método analítico por infra-rojos descrito se demostró que el ácido se había copolimerizado en practicamente las proporciones cargadas.

Los productos secos obtenidos fueron extruídos a unos 280°C empleando el método del ejemplo 1 y se prepararon muestras moldeadas por compresión a 210°C antes y después de la extrusión, para determinar el punto de reblandecimiento total Vicat.

La siguiente tabla proporciona las cantidades de monómeros cargados, los índices de flujo en fundido y los contenidos en anhídrido (expresados como un porcentaje del ácido copolimerizado antes de la extrusión) de los productos extruídos y los puntos de reblandecimiento totales Vicat determinados en las muestras moldeadas por compresión. Se observó que la calidad de las muestras moldeadas preparadas a partir de material que no había sido sometido al tratamiento de extrusión, era muy pobre en comparación con las muestras preparadas a partir del material extruído.





Ejemplo	Cantidad de monómeros cargados (g)		Punto de reblandecimiento total Vicat (°C)		Indice de flujo en fundido	Contenido anhídrido (% de ácido)
	Metacrilato de metilo	Acido metacrilico	Antes de la extrusión	Después de la extrusión		
3	9500	500	122,6	127,4	0,53	10,0
4	8950	965	127,6	132,8	0,30	25,0
5	8470	1500	132,3	135,7	0,16	16,7
6	5350	1350	131,5	136,0	0,11	14,5

Estos resultados indican que la operación de extruir el polímero a una temperatura elevada incrementa el punto de reblandecimiento del copolímero polimerizado.

5. La elevada resistencia al ataque por agua de estos materiales, fué demostrada sumergiendo una muestra moldeada por compresión del producto extruído del ejemplo 4, en agua, durante 90 días. Una muestra de control de un copolímero 97:3 de metacrilato de metilo/acrilato de etilo, fué tratada similarmente. El contenido en humedad de las dos muestras, después de este tratamiento, resultó ser practicamente el mismo, obteniéndose valores de 2,3% y 2,1% respectivamente.
10. Después de este periodo, se encontró que el punto de reblandecimiento total Vicat del producto del ejemplo 4 había descendido desde 132,8 a 112°C. El valor para la muestra de control había caído desde 113,5 a 101°C. Por consiguiente, el punto de reblandecimiento total Vicat fué más de 10°C superior al punto de reblandecimiento del producto de la técnica anterior. El análisis infra-rojo demostró que el contenido anhídrido permanecía inafectado por el tratamien-
- 15.
- 20.

417868



de inmersión. Tras volver a secar a 80°C, el punto de reblandecimiento total Vicat retornó al elevado valor original.

- La resistencia mejorada al agrietamiento por disolventes fué demostrada comparando la resistencia al agrietamiento del polímero del ejemplo 4 que tenía un grado de polimerización de aproximadamente 1.000, con la resistencia al agrietamiento de un copolímero 97:3 de metacrilato de metilo/acrilato de etilo que tenía un grado similar de polimerización. La comparación se efectuó empleando barras de tracción moldeadas por inyección que tenían una longitud de 210 mm y un ancho de 19 mm en los extremos de la barra, reduciéndose a un ancho de 13 mm en la mayor parte de la longitud de la barra. Las barras fueron evaluadas empleando un ensayo de contrapeso a temperatura ambiente, en el cual se suspende un peso de 500 g en uno de los extremos de la barra y la barra se coloca sobre un apoyo en un punto a 150 mm del punto de suspensión del peso. La superficie superior de la barra fué pintada con acetato de etilo, cada 30 segundos, en una longitud de la barra desde un punto situado a 30 mm aproximadamente del extremo de la barra que contenía el peso hasta un punto situado a 10 mm del apoyo. La muestra preparada a partir del polímero extruído del ejemplo 4 mostró señales de agrietamiento después de 247 segundos (media de cuatro resultados) mientras que el copolímero comparativo mostró señales de agrietamiento después de 67 segundos (media de cuatro resultados).

- Muestras de los polímeros de cada uno de los ejemplos 3 a 6, en las etapas de pre-extrusión y post-extrusión, fueron moldeadas por inyección para formar artículos de mol-



- deo en forma de disco de 10 cm x 1,25 cm a 240°C. La siguiente tabla demuestra que los puntos de reblandecimiento totales Vicat fueron incrementados de nuevo mediante el tratamiento de extrusión. Se observó que la calidad superficial de las muestras moldeadas por inyección, formadas a partir del producto extruido, era excelente en comparación con las muestras formadas a partir de material no extruido. En particular, la muestra moldeada por inyección del producto del ejemplo 6, antes de la extrusión, era de una calidad superficial tan pobre que no fué posible obtener un valor fiable para el punto de reblandecimiento total Vicat de este material.

Ejemplo	Punto de reblandecimiento total Vicat (°C)	
	antes de la extrusión	después de la extrusión
3	121,0	122,2
4	124,0	127,5
5	125,5	129,0
6	-	129,3

- La resistencia a la tracción de los productos extruidos, fué determinada por el método ASTM D638-58T a una velocidad de estirado de 50,8 mm/minuto. La resistencia al impacto de los productos extruidos, fué determinada por el método Charpy empleando una muesca de 2 mm de radio, tal y como se describe en "Impact Tests and Service Performance of Thermoplastics", publicado en 1971 por Plastics Institute. Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla y



- son al menos comparables con los valores obtenidos para los polímeros convencionales de metacrilato de metilo. Por ejemplo, las resistencias a la tracción y al impacto del copolímero 97:3 de metacrilato de metilo/acrilato de etilo descrito, resultaron ser de 73,6 MN/m² y 3,1 kJ/m², respectivamente.

Ejemplo	Resistencia a la tracción (MN/m ²)	Resistencia al impacto (kJ/m ²)
3	85,0	3,45
4	85,0	3,6
5	77,9	3,4

EJEMPLO 7

- Se repite el procedimiento de polimerización del ejemplo 1 empleando un autoclave de acero inoxidable, de 23 litros, cargado con los siguientes ingredientes:

Acido metacrílico	780 g
Estireno	7020 g
Agua	7,8 kg
Hidroxietilcelulosa	3,0 g
Lauril-mercaptán	8,0 g
Peróxido de benzoilo	150 g

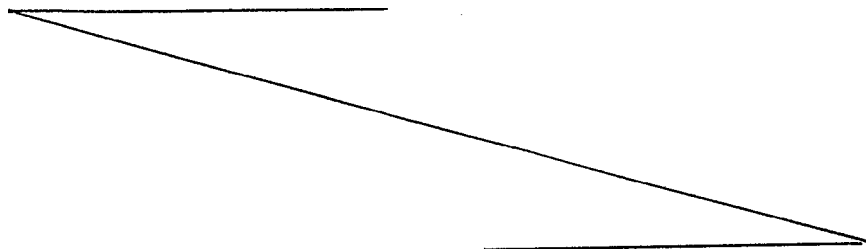
- El recipiente fué purgado con nitrógeno a la vez que se agitaba vigorosamente el contenido del mismo. El contenido del autoclave se mantuvo en 90°C durante 2,5 horas, con agitación continua. La temperatura fué elevada entonces a 100°C durante 30 minutos. Se descargó el contenido del recipiente y el producto sólido fué separado por filtración. Después de lavar y secar a 70°C, el producto contenía,



- según se demostró por análisis infra-rojo, 9,5 % de ácido metacrílico y 90,5 % de estireno. Este producto fué extruído a una temperatura de unos 250°C en un cordoncillo, empleando un extruder de desgasificación en vacío. El material resultante fué moldeado por compresión a 180°C. El punto de reblandecimiento total Vicat de los artículos moldeados, resultó ser de 120°C. El análisis infra-rojo del artículo de moldeo demostró que el 26 % del ácido se había convertido en anhídrido. En un experimento comparativo en el cual se preparó un homopolímero de poliestireno que fué entonces procesado de forma similar, el punto de reblandecimiento total Vicat resultó ser de 101°C.

EJEMPLOS 8 a 11

- De acuerdo con el procedimiento detallado en los ejemplos 3 a 6, se prepararon copolímeros con diversas concentraciones de acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico. Los monómeros resultaron prácticamente polimerizados de forma completa. Los productos fueron extruídos a unos 280°C para introducir grupos anhídrido en los polímeros. Muestras de los polímeros extruídos fueron moldeadas por inyección a 240°C para formar discos de 10 cm x 1,25 cm. Las composiciones de las cargas monoméricas, contenido anhídrido e índices de flujo en fundido después de la extrusión, así como los puntos de reblandecimiento totales Vicat medidos en las muestras moldeadas por inyección, se registran en la siguiente tabla.





Ejemplo	Cantidades de monómeros usados (g)			Contenido anhídrido (% de ácido cargado)	Punto de reblandecimiento total Vicat	Indice de flujo en fundido
	Metacrilato de metilo	Acrilato de n-butilo	ácido metacrílico			
8	9000	-	1000	24 %	128,0	0,5
9	8910	90	1000	27 %	125,9	0,64
10	8730	270	1000	28 %	123,2	0,90
11	8550	450	1000	24 %	117,4	1,22

N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas: 37.804/72 de 14 de agosto de 1.972 y 28.170/73 de 13 de junio de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-

5. se 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 dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas: 37.804/72 de 14 de agosto de 1.972 y 28.170/73 de 13 de junio de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-
10. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS ACRILICOS TERMOPLASTICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la producción de copolímeros acrílicos termoplásticos, caracterizado porque el producto de polimerización de un monómero principal etilénicamente insaturado y un ácido acrílico α -sustituido, se trata a una temperatura superior a su punto de reblandecimiento total Vicat, hasta que por lo menos el 5 % en peso del ácido

20.

417868



carboxílico copolimerizado ha sido convertido a unidades anhídrido de ácido carboxílico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de polimerización se trata a una temperatura de por lo menos 50°C por encima de su punto de reblandecimiento total Vicat.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un copolímero de metacrilato de metilo y ácido acrílico α -sustituído, se trata a una temperatura de por lo menos 160°C hasta que como mínimo el 5 % en peso del ácido carboxílico copolimerizado ha sido convertido en la forma anhídrido.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de por lo menos 230°C.

20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa empleando un extruder de husillo dotado con medios para separar los materiales volatilizados durante el tratamiento térmico.

25. 6.- Procedimiento para la producción de copolímeros acrílicos termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

Madrid, 1 SET. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ AGES Y MOJER

[Handwritten signature]

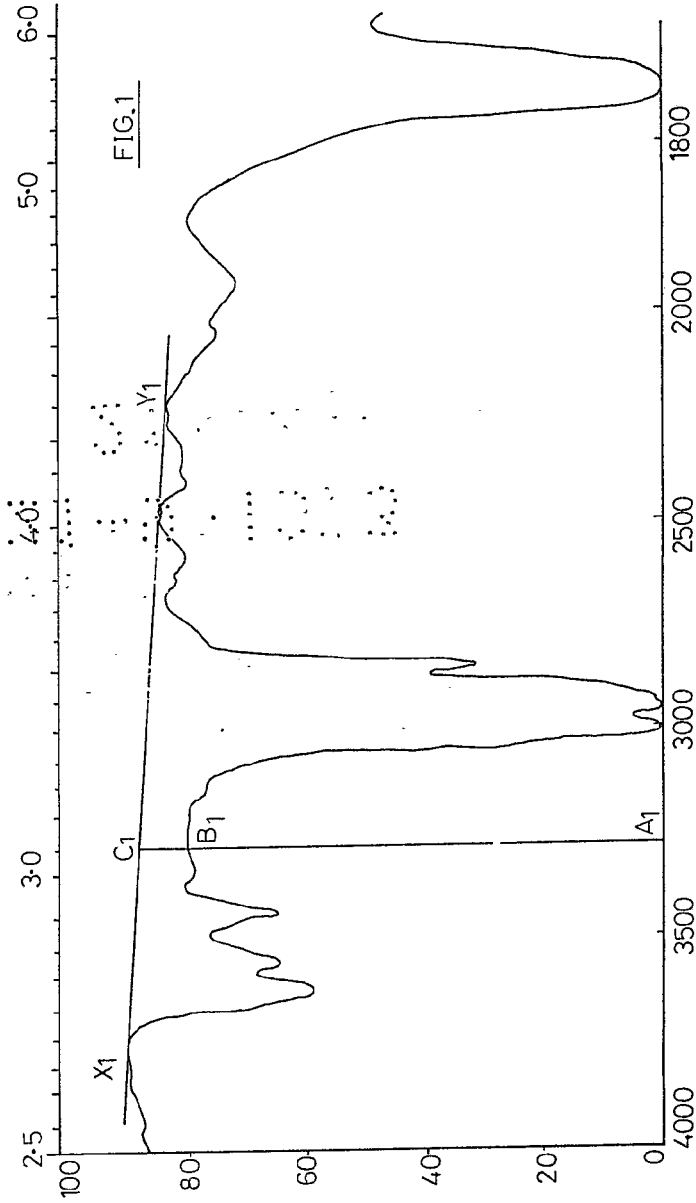
[Handwritten mark]

417868

417868



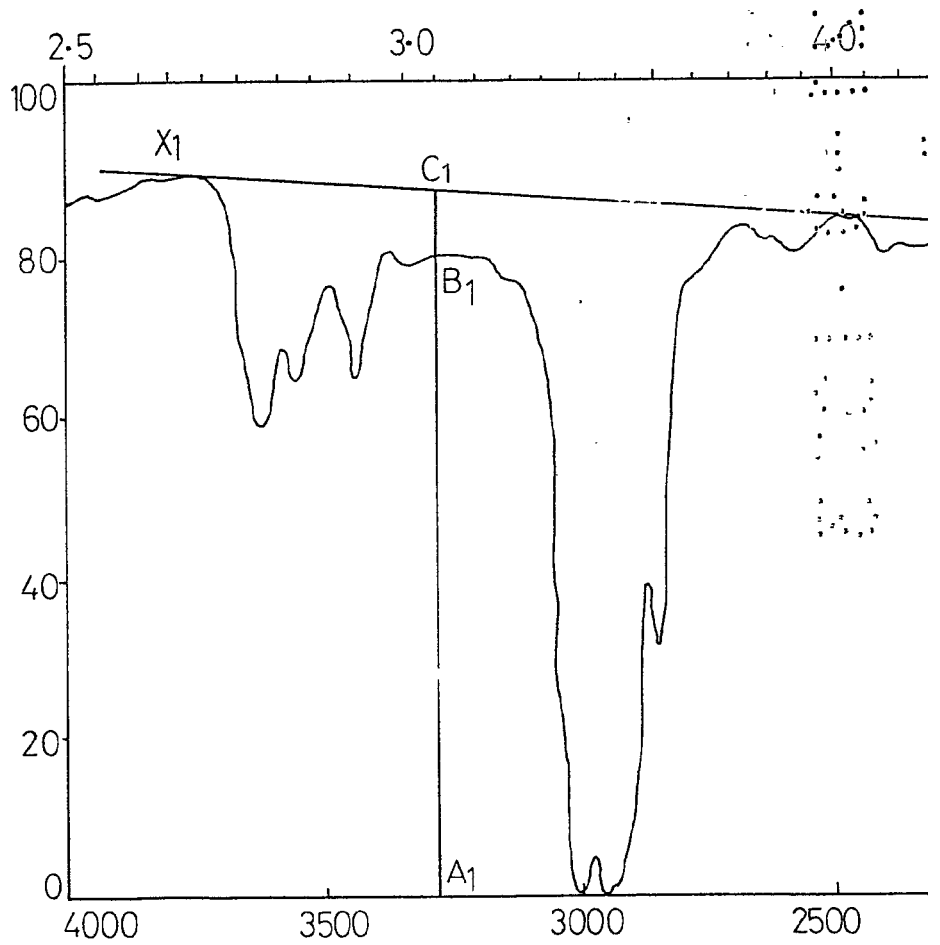
ESPAÑA
VALLE DE



21 JUN 1971

Madrid
I. ESMERIZ JONES Y RUBIAS
P. Filmedon L. Goate Fontán

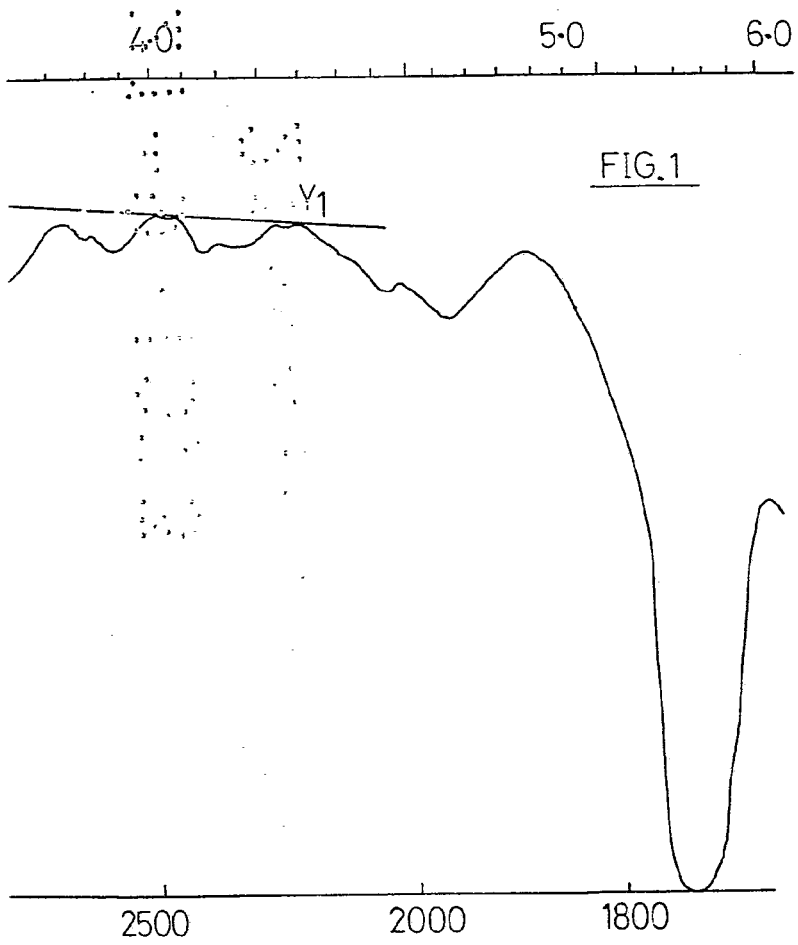
417868



417868



ESPAÑA
VALLE DE

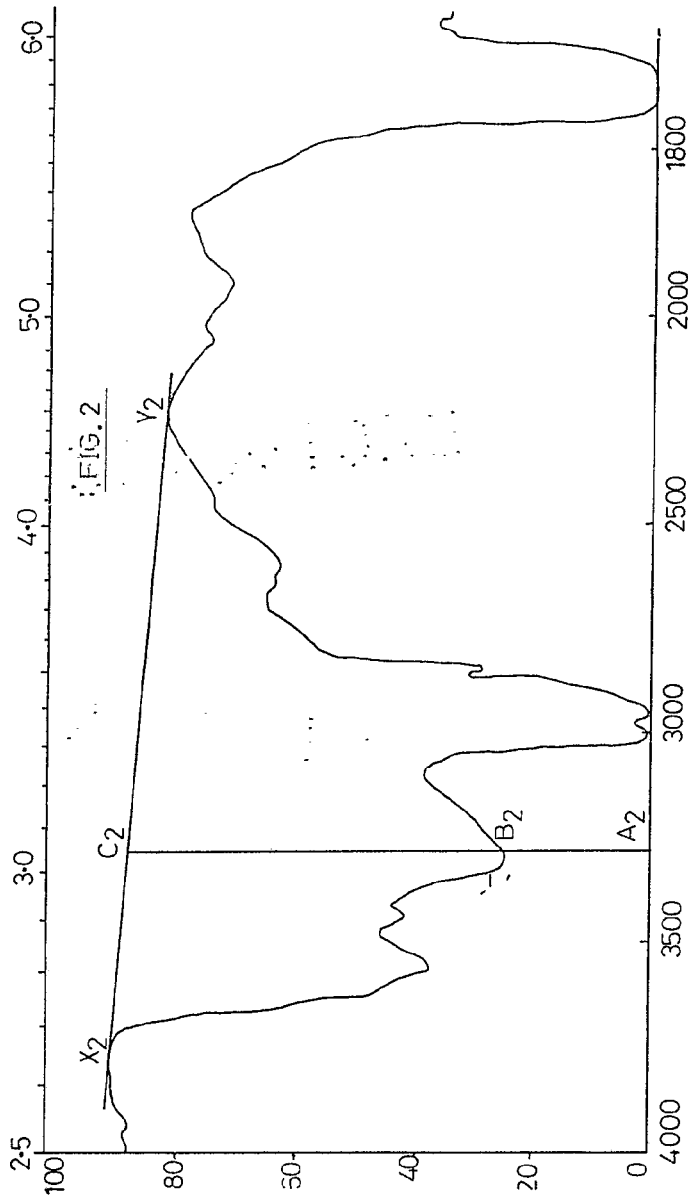


21 JUN 1971

Madrid
I. GONZALEZ ABEJO Y TRUJILLO
por E. Filmedor: L. Geste Fernández

417868

417868



21 JUL 1957

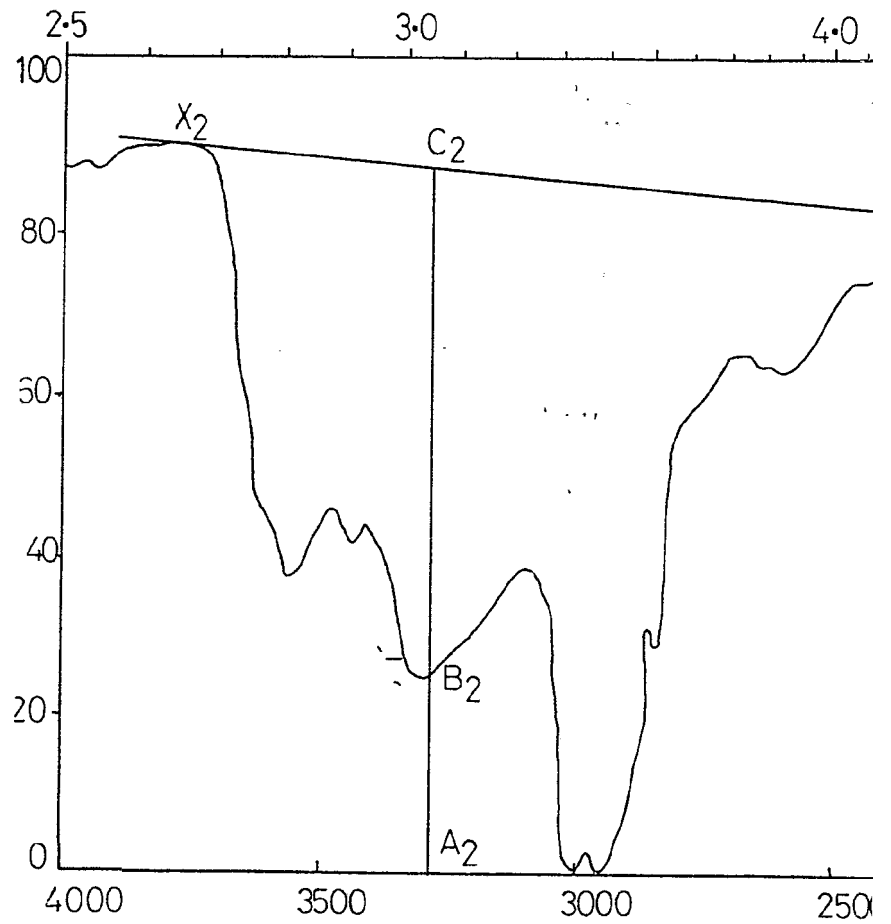
Madrid

J. LUIS DE AZCÁRAGA Y ROBLES

C. de Invencción L. Química Española

[Handwritten signature]

417868

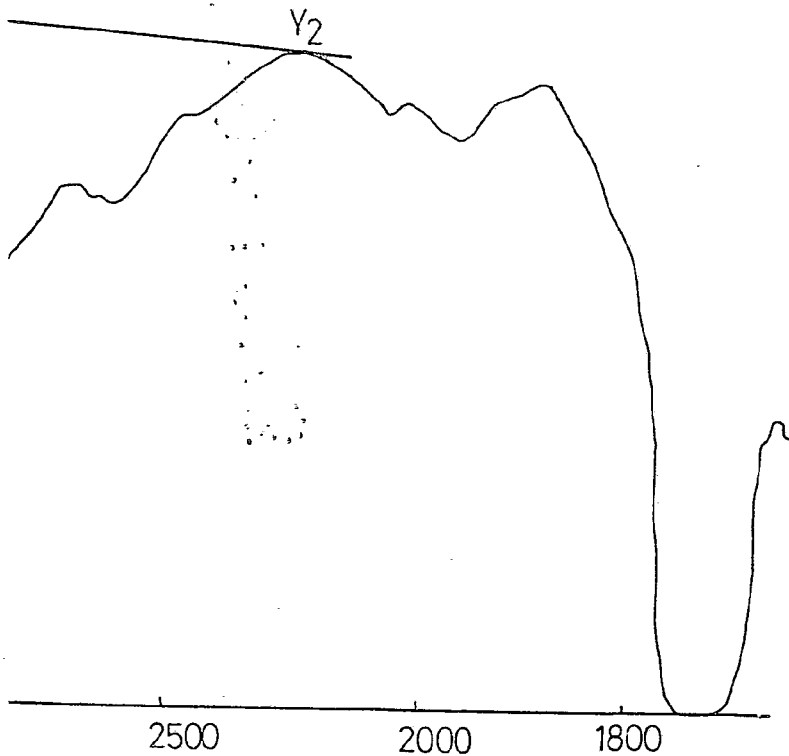


417868



4.0 5.0 6.0

FIG. 2



21 SET. 1971

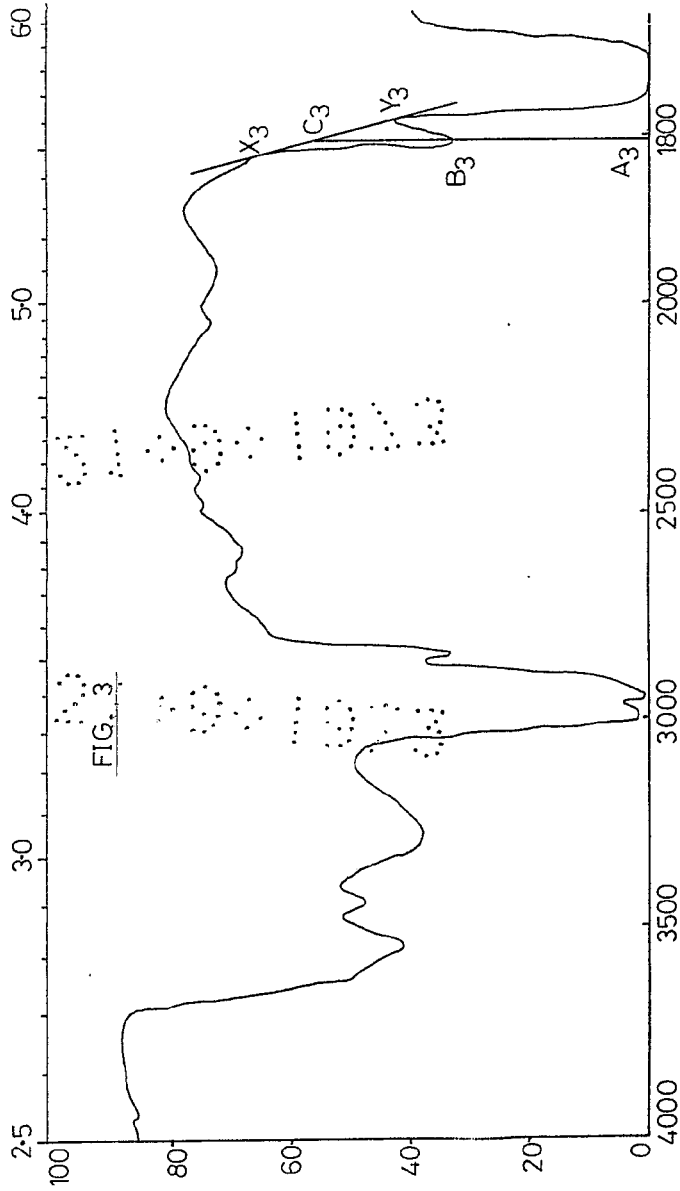
Madrid
I. BUNDE ACES Y MOUET
por el Firmador L. Costa Fernández

417868

417868



FIG. 3



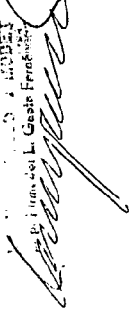
VARIABLE

SEP 1973

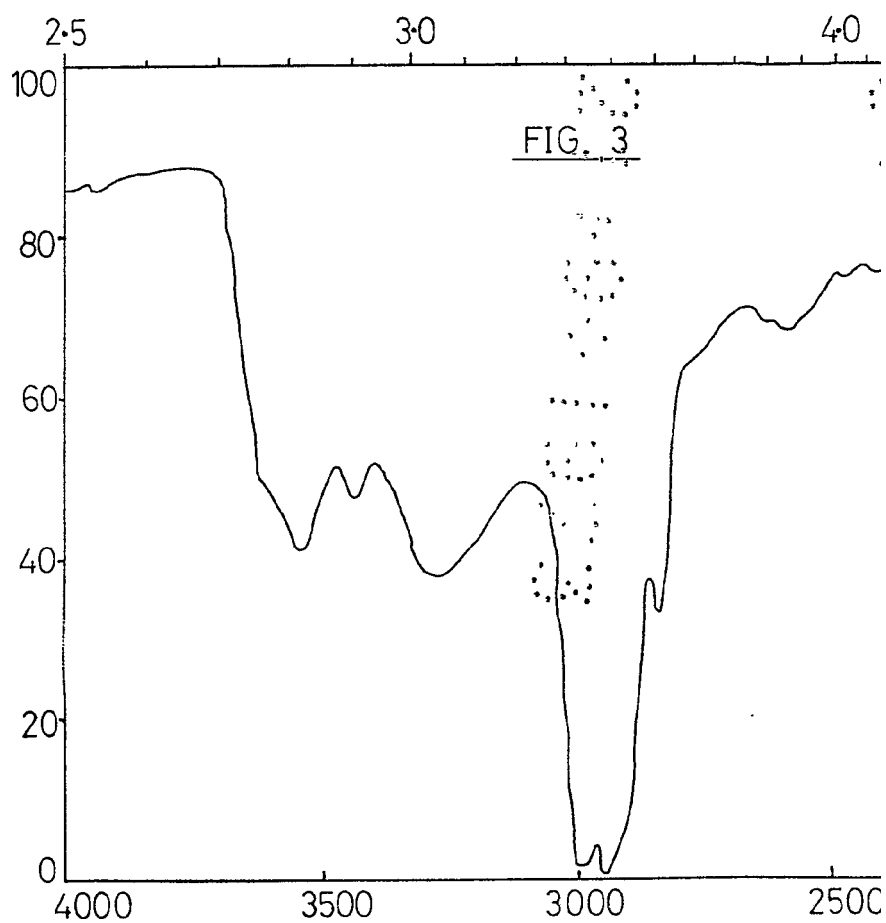
Madrid

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CANTABRIA

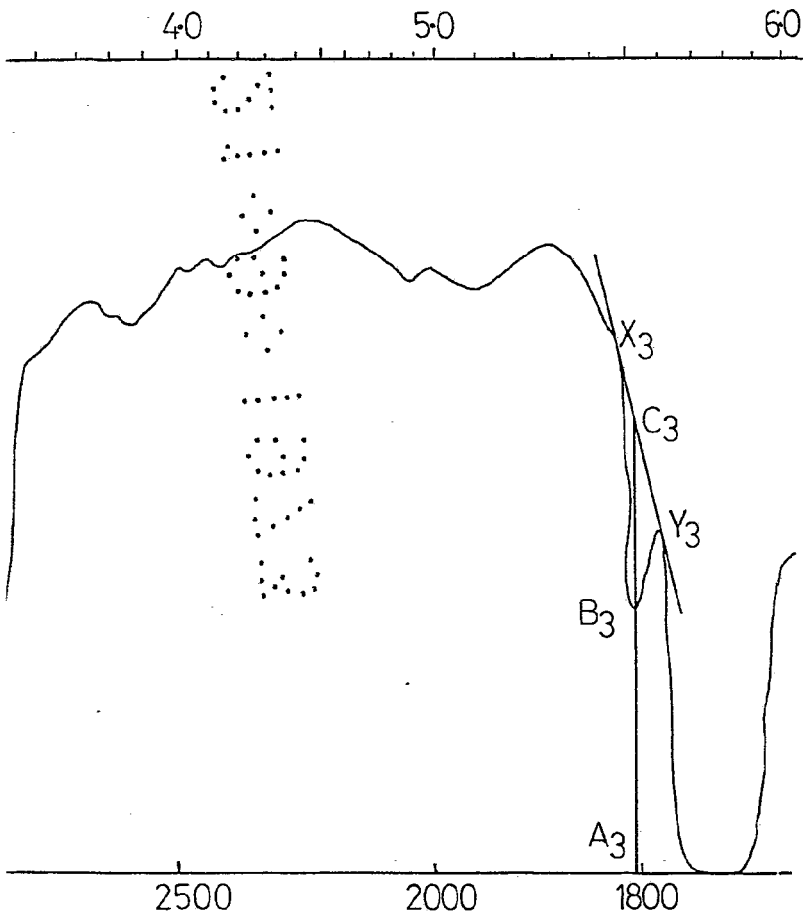
Dr. Francisco L. Casale Fernández



417868



417868



VARIABLE

SEV. 913

Madrid

... y MODELO
p. ... de la Gesta Ferrocarril