

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 DIC. 1978

Concedido el Registro de ES con los datos que figuran en la Memoria de descripción y según el tenor de la Memoria adjunta.

NUMERO	469043
FECHA DE PRESENTACION	21 de Abril 1978

A1

469043

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:	41 NUMERO	42 FECHA	43 PAIS
-----------------	-----------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G; C08J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la obtención de planchas acrílicas con resistencia química y resistencia mecánica"

71 SOLICITANTE (S) Consejo Superior Investigaciones Científicas
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Serrano, 117 - Madrid-6
--

72 INVENTOR (ES) D. Enrique López Madruga, D. Julio San Román del Barrio y D. José Fontán Yanes
--

73 TITULAR (ES) Consejo Superior Investigaciones Científicas

74 REPRESENTANTE D. Javier Trueba Gutiérrez
--

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de planchas acrílicas por un procedimiento de copolimerización radical de metacrilato de metilo y metacrilato de alilo siguiendo la técnica de colada. Las planchas acrílicas obtenidas por este procedimiento presentan una inercia a disolventes y una resistencia mecánica sensiblemente mayores a las convencionales de polimetacrilato de metilo, sin que exista una pérdida de propiedades ópticas, claridad y transparencia del material.

El polimetacrilato de metilo es uno de los materiales poliméricos más utilizados por su gran versatilidad, su transparencia y su estabilidad dimensional, así como su resistencia a la intemperie, pero en gran número de aplicaciones se ve sometido a tensiones mecánicas o al ataque de disolventes orgánicos altamente clorados (cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, etc.) y disolventes aromáticos (benceno, ortodichlorobenceno, tolueno, xilenos, derivados fenólicos, disolventes de tipo nitroaromáticos, etc.) a los cuales el polimetacrilato de metilo convencional presenta poca o nula resistencia.

Bajo este aspecto, las propiedades del polimetacrilato de metilo pueden ser mejoradas por copolimerización con un monómero diénico, obteniendo estructuras de alto peso molecular más o menos ramificadas y, eventualmente, estructuras con un entrecruzamiento continuo. En el entrecruzamiento de moléculas poliméricas por un agente entrecruzante, como puede ser el caso de la vulcanización del caucho, la gelación comienza cuando se forma un puente covalente entre dos moléculas de polímero original, mientras que en la polimerización de monómeros diénicos o en su copolimerización con monómeros vinílicos, la gelación comienza cuando se produce un puente covalente entre dos radicales en crecimiento, a través de los grupos no saturados que contienen las cadenas radicáticas en propagación. En ambos casos, una pequeña cantidad de agente entrecruzante o monómero diénico puede originar la gelación, apareciendo una serie de retículos o mallas tanto más numerosas cuanto mayor es la concentración de agente reticulante o monómero diénico. Los retículos o mallas macromoleculares presentan gran variedad de formas que dependen de la disposición relativa de las cadenas en el momento de iniciarse la gelación. De esta forma, cuando la reacción se lleva a conversión total, los polímeros que se obtienen pueden presentar unas característi

cas peculiares y diferentes a las del polímero original no entrecruzado, obtenido en ausencia de agente de reticulación.

5 En la copolimerización radical de un monómero vinílico con un monómero diénico, la formación de las macromoléculas y de los correspondientes retículos está gobernada por las leyes de probabilidad, la concentración relativa de ambos monómeros y las relaciones de reactividad correspondientes. El resultado es que la longitud de secuencias lineales comprendidas entre los puntos de ramificación o nudos, presenta una distribución más o menos estrecha lo que implica una heterogeneidad en el tamaño de la red. Por otra parte, el punto gel se alcanza a conversiones tanto más pequeñas
10 cuanto mayor es la concentración de monómero tetrafuncional, por lo que el conjunto del medio de reacción, polímero tridimensional y monómeros se encuentra en un edificio geométricamente definido, en el que las cadenas macromoleculares están unidas intermolecularmente por medio de enlaces covalentes como consecuencia de la reacción de los grupos no saturados, que cuelgan de la espina dorsal de una cadena polimérica,
15 ca, con los de otra cadena, directamente, o a través de la incorporación de unidades monoméricas a los extremos reactivos de dichas cadenas.

Se ha comprobado que, cuando los dos dobles enlaces del monómero diénico están separados por una cadena flexible de dos o más átomos, durante la reacción de polimerización aparecen estructuras cíclicas mediante reacciones de adición
20 intramolecular, sobre todo en las primeras etapas de la reacción cuando no se ha producido la gelación. La polimerización por vía radical de este tipo de monómeros o su copolimerización con monómeros vinílicos, transcurre en definitiva por un mecanismo de propagación inter - intramolecular con formación de estructuras cíclicas en las cadenas poliméricas y formación de ramificaciones reactivas que dan lugar a la aparición de redes tridimensionales entrecruzadas.
25

La reacción de ciclación intramolecular está favorecida cuando se forman anillos de cinco o seis miembros, puesto que el proceso de formación de hexaciclos o pentaciclos está favorecido energéticamente. Las reacciones de propagación intermoleculares, por el contrario, conducen a la formación de estructuras olefínicas que cuelgan de la cadena principal de las moléculas poliméricas en crecimiento, a través de
30 las cuales puede producirse la ramificación y el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

En general, la extensión del entrecruzamiento depende de la reactividad relativa de los monómeros, de la reactividad relativa de los dobles enlaces del monómero diénico y de la relación monómero vinílico - monómero diénico.

5 La reactividad relativa de los dos monómeros viene determinada en copolimerización radical por las relaciones de reactividad correspondientes. Para el par metacrilato de metilo - metacrilato de alilo, las relaciones de reactividad presentan valores de $0,69 \pm 0,07$ y $0,91 \pm 0,10$ respectivamente, lo que indica que, aunque existe una tendencia alternante moderada, la copolimerización transcurre fundamentalmente al azar. De este modo, las unidades de monómero tetrafuncional se disponen predominantemente al azar en las cadenas en crecimiento durante la etapa de propagación, pero, al mismo tiempo, se establece una distribución relativamente uniforme de puntos de ramificación a lo largo de las cadenas poliméricas debido a la tendencia alternante moderada que hemos señalado anteriormente.

15 Por otra parte se ha comprobado que la reactividad de los dobles enlaces alílicos es más pequeña que la de dobles enlaces metacrílicos y que la formación de la cadena principal se produce a través de radicales de tipo metacrílico participando los grupos alílicos bien en la formación de ciclorradicales, o bien en la formación de ramificaciones que pueden propagarse adicionando monómero para formar estructuras tridimensionales entrecruzadas.

20 En definitiva, cuando se copolimeriza metacrilato de metilo con metacrilato de alilo, se produce una modificación en la estructura polimérica del polimetacrilato de metilo por entrecruzamiento y por la formación de estructuras cíclicas hexagonales de tipo δ - lactónico que modifican las propiedades físicas y químicas del material, sin que se alteren apreciablemente las excelentes cualidades ópticas del mismo.

25 Así, hemos comprobado que copolímeros obtenidos por este procedimiento que contienen un 1% de metacrilato de alilo son totalmente insolubles en benceno y sólo puede extraerse un 3,0 y 16,10% de producto soluble (polimetacrilato de metilo puro) con acetona y cloroformo respectivamente; copolímeros preparados con un 3% de metacrilato de alilo sólo contienen un 0,5 y 1,4% de producto extraíble con acetona y cloroformo respectivamente y, cuando el contenido en metacrilato de alilo es superior al 4%, la insolubilidad del producto es total. Igualmente, hemos comprobado que un copolímero preparado según este procedimiento con un 4-5% de metacrilato de alilo sumergido en ben

30

ceno o tolueno, necesita un tratamiento de 40 días para absorber su peso en disolvente, alcanzando en este tiempo un nivel máximo de absorción que se mantiene en equilibrio durante períodos de tiempo más prolongados.

5 Debido a las peculiaridades de ambos monómeros se observa un incremento lineal de la temperatura de transición vítrea del copolímero a medida que se aumenta el porcentaje de metacrilato de alilo; por lo tanto, existe también una mejora de la resistencia térmica del material; sin embargo, cuando el contenido en metacrilato de alilo es elevado, el copolímero correspondiente presenta excesiva rigidez por el grado de entrecruzamiento alcanzado.

10 Por la afinidad estructural de ambos monómeros la estabilidad térmica de los copolímeros no se altera como se ha comprobado termogravimétricamente. En cuando al comportamiento mecánico de los copolímeros, los ensayos realizados han demostrado que, en un intervalo de temperatura de 20 - 80°C la resistencia a tracción de copolímeros de metacrilato de metilo - metacrilato de alilo es sensiblemente superior a la del polimetacrilato de metilo, sobre todo cuando el contenido en metacrilato de alilo es de un 4 - 5%, y para un intervalo de temperaturas de 20 - 80°C la resistencia a rotura en tracción llega a ser un 175% superior a la del polimetacrilato de metilo convencional.

20 Teniendo en cuenta estas consideraciones, en esta invención se expone un procedimiento para la preparación de copolímeros de metacrilato de metilo - metacrilato de alilo de elevado peso molecular en masa, haciéndose extensible a solución o suspensión, por el que, variando la composición de la mezcla de monómeros, se obtienen polimetacrilatos entrecruzados con una densidad de entrecruzamiento variable a voluntad y resistencias química y mecánica muy superiores a las del polimetacrilato de metilo convencional.

25 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

En este procedimiento se copolimerizan por vía radical a conversión total, mezclas de diferente composición de metacrilato de metilo y metacrilato de alilo, obteniéndose copolímeros de elevado peso molecular, utilizando como iniciador 30 2,2' azobisisobutironitrilo en una proporción del 0,3% molar con respecto a la concentración global de monómeros, pudiéndose emplear igualmente cualquier otro tipo de iniciadores de tipo peroxídico, peresteres o azocompuestos.

La operación se lleva a cabo preparando un prepolímero siruposo has
ta conversiones que dependen de la composición de la mezcla monomérica y terminándo
se la polimerización en recipientes formados por dos placas de vidrio con separadores
de corcho recubiertos con cinta de teflón o separadores de policloruro de vinilo. De es
5 ta forma se obtienen planchas transparentes e incoloras del correspondiente copolímero.
La temperatura de polimerización es de $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ para ambas etapas y el tiempo de reacción
varía con la composición de la mezcla de monómeros empleada no sobrepasando
nunca las 8 horas de reacción. Al final puede someterse al producto a un sobrecalenta
miento de $80 - 90^{\circ}\text{C}$ durante varias horas para asegurar el perfecto curado del copolí-
10 mero.

Según este procedimiento operatorio, la mezcla de monómeros (que
puede contener del 1 al 20% de metacrilato de alilo) en la que se ha disuelto un 0,3%
molar de 2,2' azobisisobutironitrilo con respecto a la concentración monomérica global,
se introduce en un recipiente de vidrio provisto de tapón o bien directamente entre las
15 dos placas de vidrio provistas del correspondiente separador de corcho o de policloruro
de vinilo. En ambos casos los recipientes cargados se introducen en un horno regulado
termostáticamente a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 45 - 60 minutos, dependiendo del contenido en
metacrilato de alilo. Si este primer paso se ha realizado en el recipiente de vidrio des-
crito anteriormente, las mezclas de reacción se agregan a las placas de vidrio provistas
20 del correspondiente separador; cuando se ha iniciado la polimerización ya en las placas
de vidrio, se sacan del horno durante 5 - 10 minutos.

En cualquier caso las placas de vidrio se vuelven a introducir en el
horno y se mantienen durante 6 - 8 horas a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ dependiendo de la composición
utilizada y, finalmente, se las somete a un sobrecalentamiento de $80 - 90^{\circ}\text{C}$ durante
25 3 - 4 horas para asegurar el total curado del copolímero preparado.

Las placas se sacan del horno y una vez enfriadas se separan, obteniendo
planchas totalmente transparentes y sin coloración alguna que pueden ser utilizadas
o procesadas de forma análoga a las del polimetacrilato de metilo convencional, pero
que presentan un comportamiento mecánico y una resistencia química muy superiores a
30 las de este material.

Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimiento,
y para que pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, damos a con

tinuación algunos ejemplos con fines exclusivamente ilustrativos.

EJEMPLO 1

En un recipiente de vidrio tipo matraz erlenmeyer de 500 c.c. de capacidad, provisto de tapón (de corcho o esmerilado), se introducen 214,49 gramos (98% molar) de metacrilato de metilo, 5,51 gramos (2% molar) de metacrilato de ali
5 lo y 1,0769 gramos de 2,2' azobisisobutironitrilo. El recipiente así cargado se introdu
ce en un horno termostatzado a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos. Transcurrido este tiempo se saca del horno y el prepolímero siruposo se transfiere a un recipiente formado por
dos placas de vidrio de 30 x 30 cm. y 6 mm. de espesor, separadas en todo su períme
10 tro por una tira de corcho de 3 mm. de espesor recubierta con cinta de teflón. Las pla
cas cargadas con el siruposo se introducen de nuevo en el horno y se mantienen a --
 $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas. Para finalizar el proceso, las placas con la plancha ya for
mada se someten a un tratamiento térmico a 90°C durante tres horas. La plancha acrí
lica así obtenida es totalmente insoluble en benceno y con acetona o cloroformo sólo
15 se logra extraer un 0,6 y 5,10% en peso respectivamente del producto tratado, siendo
su temperatura de transición vítrea de $103 - 104^{\circ}\text{C}$, y presenta una resistencia mecá
nica del 127% con respecto al polimetacrilato de metilo de control sin alterarse apre
ciablemente sus propiedades ópticas.

EJEMPLO 2

En el recipiente de vidrio descrito en el ejemplo 1, se introducen
20 206,33 gramos (95% molar) de metacrilato de metilo, 13,67 gramos (5% molar) de me
tacrilato de alilo y 1,0685 gramos de 2,2' azobisisobutironitrilo. El recipiente así car
gado se introduce en un horno termostatzado a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 55 minutos. Transcu
rrido este tiempo se saca del horno y el siruposo se transfiere a un recipiente formado
25 por dos placas de vidrio cuyas características se detallan en el ejemplo 1. Las placas
cargadas con el siruposo se introducen en el horno y se mantienen a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante
7,5 horas, y después de un tratamiento final a 90°C durante 3 horas, la plancha acrí
lica obtenida es totalmente insoluble en benceno y en acetona, no pudiendo extraerse
más del 1% en peso del material con cloroformo y presentando una relación de hincha
30 miento en benceno $G = 1,7$. Su temperatura de transición vítrea es de $105 - 106^{\circ}\text{C}$ y
su resistencia a rotura en tracción llega a ser el 175% con respecto al polimetacrilato de
metilo de control sin alterarse apreciablemente sus cualidades ópticas.

EJEMPLO 3

En el recipiente de vidrio descrito en el ejemplo 1 se introducen 193,01g(90% molar) de metacrilato de metilo, 26,99 gramos (10% molar) de metacrilato de alilo y 1,0552 gramos de 2,2' azobisisobutironitrilo. El recipiente así cargado se introduce en un horno termostatzado a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 50 minutos. Transcurrido este tiempo se saca del horno y el siruposo se transfiere a un recipiente formado por dos placas de vidrio cuyas características se detallan en el ejemplo 1. Las placas cargadas con el siruposo se introducen en el horno y se mantienen a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 7 horas. Después de un tratamiento final a 90°C durante 3 horas, la plancha acrílica obtenida es totalmente insoluble en acetona, benceno y cloroformo, presentando una relación de hinchamiento en benceno $G = 1,3$. Su temperatura de transición vítrea es de $106 - 107^{\circ}\text{C}$, y su resistencia a rotura en tracción es algo más pequeña que la obtenida para el copolímero obtenido en las condiciones descritas en el ejemplo 2, como corresponde a materiales que presentan una densidad de entrecruzamiento media. Sus cualidades ópticas sin embargo, no se alteran apreciablemente.

EJEMPLO 4

En el recipiente de vidrio descrito en el ejemplo 1 se introducen 167,34 gramos (80% molar) de metacrilato de metilo, 52,66 gramos (20% molar) de metacrilato de alilo y 1,0454 gramos de 2,2' azobisisobutironitrilo. El recipiente así cargado se introduce en un horno termostatzado a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 50 minutos. Transcurrido este tiempo se saca del horno y el siruposo se transfiere a un recipiente formado por dos placas de vidrio, cuyas características se detallan en el ejemplo 1. Las placas cargadas con el siruposo se introducen en el horno y se mantienen a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 7 horas, sometiénolas finalmente a un sobrecalentamiento a 90°C durante 3 horas.

Las planchas acrílicas obtenidas, por su contenido en metacrilato de alilo, presentan ya una densidad de entrecruzamiento bastante apreciable por lo que con ello el material no presenta la tenacidad de los obtenidos en las condiciones descritas en los ejemplos anteriores. Sin embargo su relación de hinchamiento en benceno llega a ser $G = 1,2$ y su temperatura de transición vítrea se eleva a $109 - 110^{\circ}\text{C}$. Como en los casos anteriores las cualidades ópticas del copolímero son semejantes a las del polimetacrilato de metilo de control.

