

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 469.321	12 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 29 ABR. 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta;

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 793.229	2 Mayo 1977	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD C08F 2/44	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 220/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA C08F 220/06, 212/08, 218/08
--	--	--

64 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento de preparar articulos acrilicos poliméricos muy cargados"

71 SOLICITANTE (S)
ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Leonard Harris Sailey y Howard Lee Tigelaar

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

~~U.S. Serial 793.229 - Case IX-76-10
EX-GB-II~~

POOR QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento de preparar artículos acrílicos poliméricos muy cargados", con prioridad de la solicitud norteamericana 793.229 de fecha 2 Mayo 1977.

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la preparación de artículos acrílicos muy cargados. El procedimiento permite la preparación de una lámina acrílica que tenga alta capacidad de retardo de las llamas, bajo desprendimiento de humos, facilidad de manipulación y de fabricación, alta resistencia a los productos químicos y al ensuciado y un espesor controlado.
15. Tal lámina tiene varias aplicaciones, por ejemplo como material de recubrimiento en baños, cocinas y varias aplicaciones arquitectónicas en interiores y exteriores. Las cargas se introducen en las resinas para reducir los costes, reforzarlas, darles capacidad de retardar la llama y darles aspecto marmóreo.
20. Para obtener capacidad de retardo de la llama

- ma y reducción de costes son deseables grandes cantidades de carga. Con cantidades bajas y moderadas de carga, la viscosidad de la composición de resina polimerizable es baja y tiene lugar rápidamente la sedimentación de las partículas densas de la carga. A medida que aumenta la cantidad de carga, aumenta rápidamente la viscosidad y la mezcla se hace cada vez más tixotrópica con el resultado de que las pastas de resina cargadas son difíciles de manipular y de que la separación sigue siendo un problema. La patente US 3.780.156 describe un procedimiento para disminuir la viscosidad de una mezcla polimerizable de un polímero polimerizable cargado en monómero por medio de la ulterior adición de modificadores de viscosidad a base de monoácidos alifáticos. - - - - -
- 5.
- 10.

- Según esta invención, un procedimiento para preparar artículos acrílicos muy cargados comprende: - - - - -
- 15.

- (a) formar una disolución de polímero en monómero en la que (i) dicho polímero comprende por lo menos 50 por ciento en peso de unidades monoméricas de metacrilado de alquilo (C_1 a C_8) y de 0,01 por ciento a 8 por ciento en peso de unidades monoméricas copolimerizables de ácido carboxílico etilénicamente insaturado; y (ii) dicho monómero comprende por lo menos 50 por ciento en peso de metacrilado de alquilo (C_1 a C_8); - - - - -
- 20.

- (b) incorporar en dicha disolución una cantidad catalítica de sistema fomentador de la polimerización; - - - - -
- 25.

(c) incorporar en la mezcla resultante del 40 por ciento al 80 por ciento de carga inerte en partículas, basándose en el peso total de la mezcla; - - - - -

5. (d) polimerizar, opcionalmente después de conformación, la composición polimerizable resultante, - - - - -

Las composiciones utilizadas según la invención se preparan convenientemente por medio de la formación de la disolución (a), su mezclado con el componente (b) y el mezclado de la mezcla resultante con el componente (c), - - - - -

10. Las unidades monoméricas preferidas de ácido carbónico etilénicamente insaturado en el polímero utilizado en las composiciones de resina utilizadas según la invención son unidades monoméricas de ácido metacrílico y/o acrílico. El resto (si lo hay) del polímero, aparte de las unidades mo

15. noméricas de metacrilato de alquilo (C_1 a C_8) está preferentemente compuesto por unidades monoméricas de uno o más de los siguientes: acrilatos de alquilo (C_1 a C_8), estireno, alquilestirenos, acetato de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Preferentemente, los polímeros utilizados según esta invención tienen un peso molecular de 20.000 a 100.000,

20. más preferentemente de 40.000 a 90.000 y, más preferentemente aún, de 50.000 a 80.000. Sorprendentemente, la presencia de la porción ácido en el polímero termoplástico proporciona dispersiones que no son altamente tixotrópicas; la presencia

25. de pequeñas cantidades de ácido en el polímero acrílico con-

- tribuye a la combinación de baja viscosidad y baja cantidad de sedimentación en la mezcla colable cargada. Se considera que el peso molecular del polímero y la cantidad de ácido en el polímero acrílico se hallan interrelacionados aunque no
5. se comprende completamente esta interrelación. De acuerdo con esto, los beneficios de esta invención pueden lograrse, suponen los inventores, por medio del ajuste de la concentración de polímero en la disolución polímero-en-monomero mientras se mantiene una cantidad dada de ácido en el polímero o
10. por ajuste de la cantidad de ácido en el polímero mientras se mantiene una concentración dada de polímero en la disolución polímero-en-monomero o, simultáneamente, por medio del ajuste de la concentración del polímero en la disolución polímero-en-monomero y la cantidad de ácido en el polímero. -
15. El monómero de la disolución polímero-en-monomero comprende por lo menos 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo (C_1 a C_8) comprendiendo el resto (si lo hay) uno o más de los siguientes compuestos copolimerizables: acrilato de alquilo (C_1 a C_8), estireno, alquilestirenos, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico y ácido acrílico y, opcionalmente, de 0,01 a 1,0 por ciento, basado en la mezcla total polimerizable, de monómero poli-
20. listilénicamente insaturado copolimerizable, que está preferentemente formado por uno o más de los siguientes: dimetacrilatos, trimetacrilatos, diacrilatos y triacrilatos de al-
25. quileno; divinilbenceno, cianurato de trialilo y ftalato de

dialilo. La disolución polímero-en-monómero utilizada en la invención tiene preferentemente una relación polímero:monómero monoetilénicamente insaturado de 1:9 a 1:1. - - - - -

5. La carga inerte en partículas utilizada según esta invención es preferentemente una o más de las siguientes: alúmina hidratada, carbonato cálcico, arcillas, sílices, silicatos, óxidos de metales y oxiclورو de magnesio. Las cargas inertes más preferidas son la alúmina hidratada y el carbonato cálcico. La más preferida de todas es la alúmina hidratada. - - - - -

10. La mezcla polimerizable según esta invención comprende de 40 por ciento a 80 por ciento de carga inerte en partículas, basándose en la mezcla total. Más preferentemente, la mezcla comprende de 50 a 70 por ciento de carga inerte y, más preferentemente aún, de 60 por ciento a 67 por ciento de carga inerte. - - - - -

15. La mezcla puede comprender además refuerzo fibroso, por ejemplo fibras inorgánicas, tales como fibras de vidrio, fibrillas de boro o fibras de grafito, fibras naturales, tales como yute, sisal y bagazo y fibras orgánicas sintéticas, tales como fibras de nylon. Una cantidad preferida de material fibroso es de hasta 30 por ciento en peso de la mezcla total que contiene la fibra. - - - - -

20. El fomentador de polimerización contiene preferen-

- temente un catalizador de polimerización por radicales libres que se halla presente en la mezcla final en una cantidad de 0,01 a 1,0 partes por cien partes de la mezcla total. Este sistema fomentador comprende también preferentemente,
5. basándose en la mezcla total polimerizable, uno o más de los siguientes componentes: de 0,01 a 0,5 partes por cien partes de agente de desmoldeo, de 0,01 a 0,5 partes por cien de agente humectante, preferentemente surfactante no iónico y/o aniónico, de 0,01 a 1,0 partes por cien de absorbedor de ultravioletas y de 0,001 a 0,01 partes por cien de regulador de la polimerización. Los agentes adecuados de desmoldeo incluyen los monoácidos y diácidos alifáticos (por ejemplo Zelec UN), la lecitina, los sulfosuccinatos (por ejemplo Aerosol OT) y el ácido esteárico. Son particularmente útiles los alquilfenoles etoxilados (por ejemplo Triton X-100 que tiene un número OPE de 9-10). Un agente absorbedor de UV especialmente útil es el benzotriazol hidroxifenilsubstituido, disponible comercialmente como Tinuvin P. Un regulador útil de polimerización es el terpinoleno (un terpeno monocíclico). Preferentemente el sistema fomentador de la polimerización comprende por lo menos un catalizador de polimerización peróxido, por ejemplo peroxipivalato de t-butilo, peróxido de acetilo y peracetato de t-butilo (que se hallan disponibles comercialmente como Lupersol 11, APO-25 y Lupersol 70, respectivamente).
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Las composiciones utilizadas según esta invención

- pueden curarse y conformarse en o sobre cualquier molde o su superficie de colado. Preferentemente se utiliza un aparato de células cerradas, un aparato de células abiertas con tapa, un molde de cara abierta, un molde de compresión, un molde de inyección o un molde de colada continua. El aparato adecuado de células cerradas incluye el aparato utilizado para la preparación de láminas, tanto en operaciones convencionales de colado en horno como en procesos verticales. Es especialmente preferido el proceso de polimerización de colada en células cerradas en el que las células cerradas son de vidrio. Cuando se practica la polimerización de colada en células cerradas, la mezcla polimerizable se somete preferentemente a presión reducida de unos 25 a 30 psig (aprox., de 1,75 a 2 kg/cm²) para eliminar los gases volátiles atrapados antes de introducirla en la célula cerrada. - - - - -
- 5,
- 10,
- 15.

- Al poner en práctica esta invención pueden emplearse varias técnicas a fin de lograr varios colores, dibujos y estructuras superficiales. Pueden impartirse muchas decoraciones a la lámina acabada por medio de la incorporación en la mezcla polimerizable de componentes tales como opacificantes, pigmentos, escamas metálicas, concentrados no pigmentados o pigmentados basados en poli(metacrilato de metilo) isotáctico, para dar un aspecto marmóreo o de vetas, y/o materia en partículas, tales como arena blanca, polvo de ladrillo rojo y polvo de ceniza gris. Un procedimiento especialmente útil para incorporar el concentrado de poli(metacrilato de metilo) isotáctico mencionado anteriormente se descri-
- 20.
- 25.

- be en la patente US 3.050.785. Pueden lograrse superficies mates por incorporación de "agentes aplanadores" en la mezcla, por aplicación de películas de transferencia de superficie mate al molde antes del cargado o por postratamiento de
5. la lámina con abrasivos. Puede obtenerse un acabado satinado por postcalentamiento del artículo curado, por ejemplo la lámina, a una temperatura de 120°C a 150°C durante un tiempo de 0,1 a 0,25 horas. Pueden lograrse superficies grabadas o estructuradas por aplicación de papel o película adecuados
10. de transferencia al molde antes del cargado y/o por medio del uso de moldes que tengan superficies grabadas o estructuradas de forma adecuada. La invención es particularmente útil en la preparación de lámina acrílica cargada que tenga un espesor de 0,1 a 4,0 pulgadas (aprox., de 2,5 a 100 mm) y
15. más especialmente de 0,1 a 1,0 pulgadas (aprox., de 2,5 a 25,5 mm) y más especialmente aún, por polimerización de cola da en células cerradas, de 0,125 a 0,750 pulgadas (aprox., de 3,2 a 19 mm) con una tolerancia en más o en menos de 0,020 pulgadas (aprox., 0,5 mm) hasta más o menos 0,040 pulgadas (aprox., 1 mm). - - - - -
- 20.

Según una realización más preferida, la composición polimerizable utilizada según esta invención comprende:

- (a) de 30 a 50 partes de disolución de polímero en monómero por cien partes de mezcla total, en la que la disolución contiene de 10 a 50 por ciento en peso de polímero y
25. en la que (i) dicho polímero comprende de 80 a 99,9 por cien

- to en peso de cualesquiera unidades monoméricas de metacrilato de alquilo (C_1 a C_8), de 0,1 a 5,0 por ciento en peso de unidades monoméricas copolimerizables de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, comprendiendo el resto (si lo hay) unidades monoméricas de acrilato de alquilo (C_1 a C_8) e (ii) el monómero comprende metacrilato de alquilo (C_1 a C_8);
5. (b) de 0,01 a 1,0 partes por cien partes de la mezcla total de un sistema fomentador de la polimerización que contiene iniciador de polimerización; - - - - -
10. (c) de 0,1 a 0,5 por ciento en peso basado en la mezcla total de compuesto copolimerizable polietilénicamente insaturado; - - - - -
- (d) de 50 a 70 partes en peso de carga inerte por cien partes de mezcla total final. - - - - -
15. Esta mezcla final puede someterse apropiadamente a presión reducida de unas 25 a 30 psig (aprox., de 1,75 a 2 kg/cm^2) para eliminar los gases volátiles atrapados, introducirse después preferentemente en una célula cerrada y curarse a 50-60°C durante 3-5 horas, entonces a 130°C durante 1-4 horas y luego enfriarse a 70-80°C antes de abrir el molde. -
- 20.

La lámina preparada por el procedimiento de esta invención es muy útil en baños, cocinas y varias aplicaciones arquitectónicas de interiores y de exteriores. El procedimiento preferido de conformación de la lámina es una poli-

merización de colado en célula, especialmente una polimerización de colado en célula cerrada. Además, puede aplicarse a la invención la tecnología de las composiciones acrílicas espumantes, polimerizables y cargadas con inertes. - - - - -

5. La combinación de la baja viscosidad en mezcla sin la sedimentación de la carga, que puede lograrse por medio de esta invención, permite un mezclado más corto y más simple, un procesado más fácil y un bajo tiempo de ciclo de polimerización en las mezclas polimerizables. - - - - -
10. La lámina acrílica cargada preparada según esta invención puede instalarse convenientemente, utilizando procesos convencionales, como acabado superficial aplicado a un soporte tal como por ejemplo un tablero de amianto-cemento, para dar paneles que pueden cortarse utilizando varios tipos de sierras, preferentemente equipadas con cuchillas con pastillas de carburo, perforarse, trabajarse, rasparse, lijarse, limarse y pulirse. La lámina acrílica cargada de mayor espesor, por ejemplo de 0,250 a 1,0 pulgada (aprox., 6,5 a 25 mm) puede utilizarse sin soporte; la lámina de este espesor se prepara fácilmente por medio del procedimiento de esta invención (como se ejemplifica posteriormente en el Ejemplo 27) empleando un molde que tenga determinadas características elegidas de desmoldeo. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Algunas realizaciones preferidas se describen, sólo a título de ilustración, en los siguientes Ejemplos en

- los que todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma y en los que se utilizan las siguientes abreviaturas: MMA = metacrilato de metilo, PMMA = poli(metacrilato de metilo), EA = acrilato de etilo, MAA = ácido metacrílico, BMA = metacrilato de butilo y BGDMA = dimetacrilato de 1,3-butilenglicol. Los agentes comercialmente disponibles utilizados en los siguientes ejemplos son: Zelec UN (un monoácido alifático), Tinuvin P (un benzotriazol hidroxifenilsubstituido) y Triton X-100 (un alquilfenol etoxilado que tiene un número OPE de 9-10). Algunos de los siguientes Ejemplos se dan sólo a título de comparación. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplos 1-9:

- A fin de demostrar la mejora proporcionada por esta invención, en que la incorporación de ácido carboxílico copolimerizable etilénicamente insaturado en el polímero proporciona una reducción inesperada e importante de viscosidad del polímero muy cargado en la disolución monomérica y la mezcla de colado (incluyendo además dicha disolución sistema fomentador de polimerización) sin sedimentación de la carga, se preparan una serie de disoluciones cargadas en las que los polímeros se eligen del grupo de los que contienen ácido (Ejemplos 2, 3, 5, 7 y 9) y de los libres de ácido (Ejemplos 1, 4, 6 y 8) y se mide y compara la viscosidad de las disoluciones cargadas. Son ejemplos de estos dos tipos de polímeros los siguientes: - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 1:

Un polímero libre de ácido preparado a partir del siguiente sistema monomérico: - - - - -

	<u>Componente</u>	<u>partes en peso</u>
5.	MMA	97,93
	<u>n</u> -dodecilmercaptano	2,01
	peróxido de lauroilo	0,0398
	peróxido de acetilo	0,0465
	peróxido de t-butilo	0,0070
10.	ácido oxálico al 2,8% en H ₂ O	0,0025

Ejemplo 2:

Un polímero que contiene ácido preparado a partir del siguiente sistema monomérico: - - - - -

	<u>Componente</u>	<u>partes en peso</u>
15.	MMA	95,92
	MAA	2,01
	<u>n</u> -dodecilmercaptano	2,01
	peróxido de lauroilo	0,0398
	peróxido de acetilo	0,0465
20.	peróxido de t-butilo	0,0070
	ácido oxálico al 2,8% en H ₂ O	0,0025

Las disoluciones indicadas en la TABLA I se prepa-

- ran disolviendo el polímero en MMA a una relación polímero: monómero de 2:75 partes en peso. La carga, elegida de entre alúmina hidratada (Alcoa C-331 e Hydral 710, de diferente tamaño de partícula) y de carbonato cálcico (Camel White) se
5. mezcla en la disolución a proporciones variables como se indica en la TABLA I. Las mezclas resultantes se mezclan, respectivamente, durante 3 minutos utilizando un agitador de mesa de laboratorio de alto régimen. La temperatura aumenta a 120°F (aprox., 49°C) durante esta operación. Entonces las
10. mezclas se enfrían a 75°F (aprox., 24°C) y la viscosidad se mide a 75°F (aprox., 24°C) a 2 rpm y a 20 rpm utilizando el viscosímetro Brookfield modelo RVF con un husillo del número 4. Los resultados, presentados en la TABLA I, demuestran que
15. la viscosidad de las mezclas de colado preparadas a partir de polímero que contiene ácido disminuye en un factor de 10 a 900 con respecto a la viscosidad de la mezcla de colado preparada a partir de polímeros libres de ácido. - - - - -

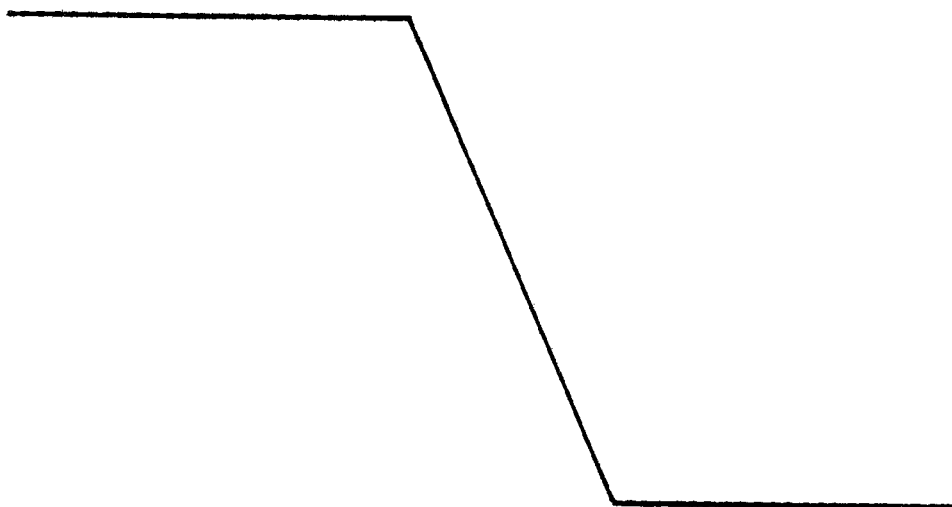


TABLA I

Viscosímetro Brookfield RVF,
husillo nº 4

<u>Ej. nº</u>	<u>Disolución</u> <u>(monómero:polímero = 75:25)</u>	<u>Carga^a</u>	<u>Disolución:</u> <u>carga</u>	<u>2 rpm</u>	<u>20 rpm</u>
1 (Comparativo)	MMA/p(MMA)	Alcoa C-331	35:65	90.000 cps	> 10.000 cps
2	MMA/(MMA/MAA, 2%)cp ^b	Alcoa C-331	35:65	500 cps	500 cps
3	MMA/(MMA/MAA, 1%)cp	Alcoa C-331	35:65	~100 cps	290 cps
4 (Comparativo)	MMA/(MMA/EA, 13%)cp	Alcoa C-331	33:67	45.000 cps	> 10.000 cps
5	MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%)cp	Alcoa C-331	33:67	500 cps	650 cps
6 (Comparativo)	MMA/(MMA/EA, 13%)cp	Hydral 710	50:50	94.000 cps	> 10.000 cps
7	MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%)cp	Hydral 710	50:50	1.250 cps	500 cps
8 (Comparativo)	MMA/p(MMA)	Camel White	40:60	42.500 cps	9.600 cps
9	MMA/(MMA/MAA, 2%)cp	Camel White	40:60	250 cps	200 cps

^a Alcoa C-331 = alúmina hidratada, tamaño de partícula = 8,0 μ

Hydral 710 = alúmina hidratada, tamaño de partícula = 0,5 μ

Camel White = carbonato cálcico, tamaño de partícula = 2,0 μ

^b cp = copolímero

Ejemplos 10-19:

- Dado que la experiencia previa en laboratorio con lámina acrílica cargada ha demostrado que las mezclas de ensayo basadas en formulaciones que contenían de 60 a 70 por ciento en peso de alúmina hidratada y de 0,2 a 0,4 por ciento en peso de monómero reticulante proporcionaban deseables resistencia a las llamas, manejabilidad y propiedades químicas y físicas, se valoran varios polímeros acrílicos en mezclas de disolución de polímeros-en-monómero cargadas con 60 por ciento de alúmina hidratada (Alcoa C-331) y 0,2 por ciento de BGDMA, basándose en el peso total, para determinar la concentración óptima de polímero en el monómero que imparte a las mezclas cargadas una combinación deseable de características de fluencia y de propiedades controladas de sedimentación. Se preparan mezclas cargadas para la determinación de la viscosidad a 60 rpm y a 6 rpm según la formulación siguiente: Alcoa C-331/polímero + MMA/BGDMA/Zelec UN/ácido esteárico/Triton X-100/Tinuvin P = 60,0/40,0/0,2/0,12/0,008/0,008/0,01. Los datos de la TABLA II presentan la viscosidad y el grado de "top clearing" por el cual se caracteriza una mezcla cargada de la técnica anterior (Ejemplo 10 que contiene un polímero libre de ácido). Los resultados de la TABLA II demuestran además que las mezclas cargadas que contienen polímeros libres de ácido de bajo peso molecular (Ejemplos 11-13) proporcionan menor viscosidad que la que resulta del Ejemplo 10. Sin embargo, la baja viscosidad de estas mezclas

- está acompañada por sedimentación de la carga, lo que origina la característica conocida en esta técnica como "top clearing". Las mezclas cargadas que contienen polímeros de bajo peso molecular, utilizadas según la invención (polímeros que contienen MAA, Ejemplos 14-17) han demostrado desplegar inesperadamente la combinación de baja viscosidad y de sedimentación mínima de carga y, particularmente, baja tixotropía. La adición de MAA a los polímeros de peso molecular relativamente alto utilizados para dar la mezcla cargada del
5. Ejemplo 10 proporcionó mezclas (Ejemplos 18 y 19) que desplegaban menor viscosidad, acompañada, sin embargo, por una sedimentación no disminuida de la carga. La combinación óptima de propiedades de baja viscosidad, baja sedimentación y baja tixotropía se observó al usar el polímero del Ejemplo 15. -

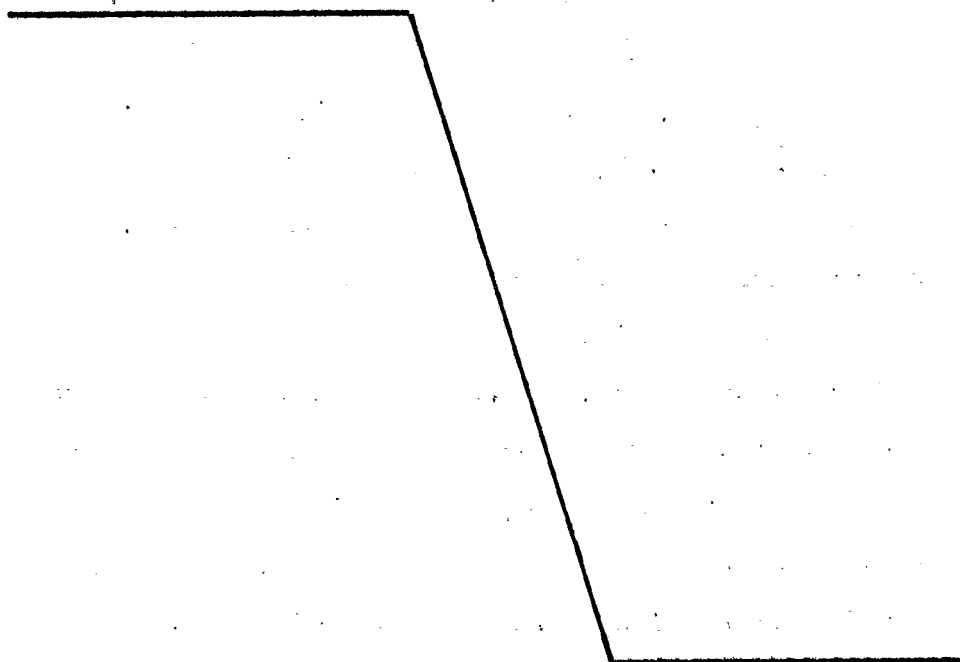


TABLA II

Ejemplo Nº	Composición polimérica	Peso molecular	Viscosidad (cps) a 60/6 rpm respecto a la concentración de polímero							
			4,0%	6,0%	8,0%	8,8%	10,0%	12,0%	14,0%	
10 (Comp.)	MMA/EA 99/1	100.000	500/1900 (8/16)	1000/ 3500 (3-7)	2300/ 6800 (2)	3250/ 10400 (1-2)	-	-	-	-
11 (Comp.)	MMA/EA 96/4	59.000	-	170/< 500 (9)	-	-	1430/ 3500 (2)	-	-	-
12 (Comp.)	MMA/EA 96/4	25.000	-	150/< 500 (10)	-	-	860/900 (3)	-	-	-
13 (Comp.)	MMA/EA 55/45	60-70.000	-	320/800 (6)	480/ 1000 (4)	-	1250/ 1600 (2)	-	-	-
14	EMA/MMA/MAA 61,5/38,5/0,5	50.000	-	200/600 (6)	-	-	570/ 1200 (5)	-	-	-
15	MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0	76.000	100/200 (2)	220/400 (2)	1060/ 1100 (0)	-	5200/ 4000 (0)	-	-	-
16	MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0	45.000	50/<500 (3-4)	-	300/<500 (3)	-	1070/ 900 (0)	4100/ 2900 (0)	-	-
17	MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0	20.000	20/100 (6)	-	90/100 (3)	-	300/240 (2)	540/500 (0)	1700/ 1200(0)	-
18 (Comp.)	MMA/EA 99/1 +1% MAA	-	-	1000/3200 (3)	-	3000/ 8900 (2)	-	-	-	-
19 (Comp.)	MMA/EA 99/1 +2% MAA	-	-	960/2600 (3)	-	2650/ 7400 (2)	-	-	-	-

() = % de "top clearing" en 24 h a temperatura ambiente.

Ejemplos 20-30:

- A. En la Tabla III se ilustran las propiedades físicas de las láminas acrílicas cargadas preparadas por polimerización con colado y en célula cerrada seguida por una técnica de curado en horno a partir de mezclas de colado que tienen las formulaciones ilustradas en la TABLA III, en que el polímero, en la disolución inicial de polímero-en-monómero, se elige del grupo que tiene composiciones variables de libre de ácido y que contiene ácido. Los Ejemplos 23, 26 y 27 representan láminas preparadas según la invención; los Ejemplos 20-22, 24-25 y 28-30 representan láminas de comparación. En estos ejemplos, la mezcla de colado se introduce, independientemente, en moldes de célula de vidrio templado de 14 x 14 x 0,125 pulgadas (aprox., 356 x 356 x 3,2 mm) y 20 x 28 x 0,125 pulgadas (aprox., 508 x 712 x 3,2 mm) que tienen espaciadores vinílicos recubiertos con poli(acetato de vinilo) y grapas metálicas de molde. Los moldes llenos se colocan directamente en los hornos y entonces se curan a 60°C durante 3 horas seguidas por 120°C durante 2 horas. Al enfriar, las láminas resultantes se aíslan por separación de los moldes de vidrio. La principal dificultad observada en el uso de polímeros que contienen ácido en mezclas de colado es la mayor adherencia al molde que provoca problemas de "separación", esto es dificultad de separar la lámina producto del molde de vidrio. Esta dificultad se remedia por medio de la incorporación de agentes de desmoldeo en la mezcla de colado. La preparación de la lá
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

mina del Ejemplo 27 según esta invención es representativa de la preparación de cada uno de los Ejemplos 20-30 y se describe con mayor detalle después de la TABLA III. - - - - -

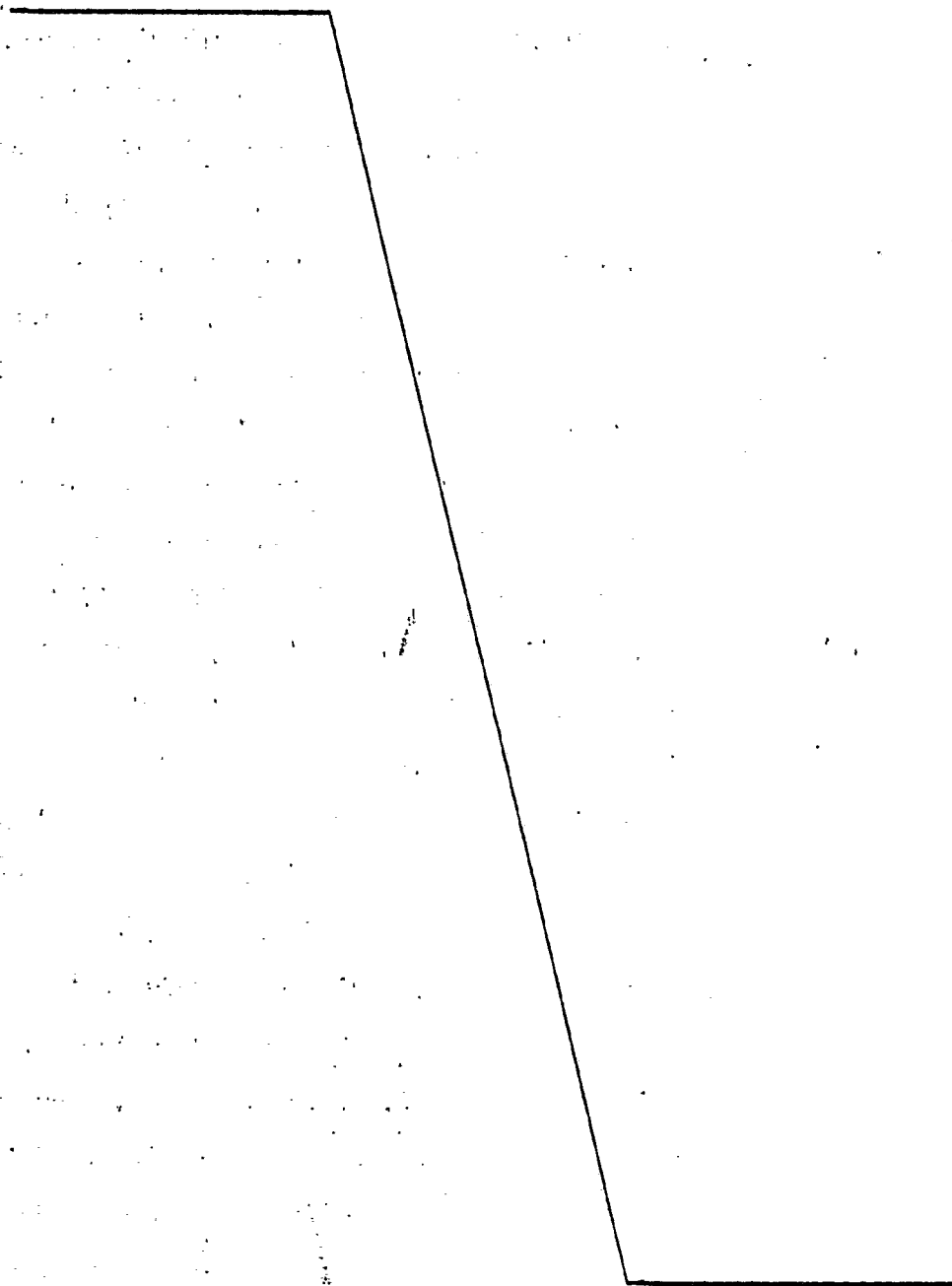


TABLA III

Ejemplo Nº	Polímero acrí- lico %	Viscosidad Brookfield (cps)		Monómero residual %	Resistencia a la flexión	
		60 rpm	6 rpm		Esfuerzo (psi)(1)	Módulo de elasticidad (psi x 10 ⁶)
20 (Comparativo)	8,8 MMA/EA 99/1 Comparación	3000	9600	-	1,222	15,50
21 (Comparativo)	6,0 MMA/EA 99/1 Comparación	850	3500	0,29	1,222	16,76
22 (Comparativo)	8,0 MMA/BA 55/45 Comparación	480	1000	0,19	1,223	6,15
23	10,0 EMA/MMA/MAA 61,5/38,5/0,5	640	1700	0,21	1,100	6,58
24 (Comparativo)	6,0 MMA/EA 99/1 2,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 Comparación	810	2040	0,21	1,229	11,12
25 (Comparativo)	4,0 MMA/EA 99/1 5,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 Comparación	570	1400	0,23	1,088	11,95
26	12,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0	550	750	-	1,156	6,39
27	6,8 MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0	302	575	0,21	1,212	17,13
28 (Comparativo)	10,9 MMA/EA/99/1 Comparación	5200	11500	0,31	1,218	25,29
29 (Comparativo)	5,4 MMA/EA 99/1 3,2 Poliéster Comparación	7300	18000	0,33	0,982	15,77
30 (Comparativo)	6,5 Poliéster Comparación	10000	20000	0,35	0,769	-

(1) 1 psi = approx. 0,07 kg/cm²
(2) 1 pulg. libras = 0,113 julios

B. Ejemplo 27

Se carga un recipiente adecuado de mezclado con 33,20 partes de monómero MMA y la carga se agita a unas 20-30 rpm. Se disuelve ácido esteárico (0,20 partes) en la carga mo-
5. nomérica de MMA agitada. Esta disolución se carga con 6,80 partes de polímero (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 partes de BGDMA, 0,12 partes de Zelec UN, 0,01 partes de Tinuvin P y 0,001 partes de terpinoleno, y la disolución resultante se agita vigorosamente (50-60 rpm) durante de unas 0,1-1,0 horas.
10. Esta disolución se carga además con 60 partes de alúmina hidratada (Alcoa C-331) con vigorosa agitación hasta que la alúmina está totalmente humedecida y la mezcla resultante se agita adicionalmente de forma vigorosa durante unas 0,1-2 horas. Esta mezcla agitada se carga además con una mezcla iniciadora
15. de polimerización de 0,04 partes de peroxipivilato de t-butilo y 0,02 partes de peracetato de t-butilo y se prosigue la agitación durante unas 0,1-0,5 horas para proporcionar una mezcla de colado. Esta mezcla de colado se somete a presión reducida de unas 25 a 30 psig (aprox., 1,75 a 2 kg/cm²) duran-
20. te unos 10 minutos y luego se carga en un molde de células de vidrio de 20 x 28 x 0,125 pulgadas (aprox., 508 x 712 x 3,2 mm). El molde llenado y cerrado se coloca en un horno de aire forzado precalentado a 60°C y se calienta a 60°C durante 3 horas, se calienta a 120°C durante otras 2 horas y finalmen-
25. te se enfría lentamente (10°C en 60 minutos) a unos 70-80°C, después de lo cual el molde se abre para aislar la lámina pro-
ducto, - - - - -

Ejemplo 31:

5. Una lámina acrílica cargada de 72 x 96 x 0,125 pulgadas (aprox., 1829 x 2438 x 3,2 mm) se prepara según la invención por medio de una polimerización en célula cerrada con proceso vertical, seguida por un rápido ciclo de 155 minutos de curado como sigue: - - - - -

10. Un recipiente mezclador adecuado se carga con 33,20 partes de monómero MMA y la carga se agita a unas 20-30 rpm. Entonces esta disolución se carga con 6,80 partes de polímero (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 partes de BGDMA, 0,20 partes de ácido esteárico, 0,12 partes de lecitina, 0,002 partes de terpinoleno y 0,1 partes de Tinuvin P y la mezcla resultante se agita vigorosamente (50-60 rpm) durante 0,1-1,0 hora.

15. Esta disolución se carga además con 60,0 partes de alúmina hidratada (Alcoa C-331) acompañada por vigorosa agitación hasta que la alúmina está totalmente humedecida. La mezcla resultante se agita además vigorosamente durante unas 0,1-0,5 horas para determinar una distribución uniforme. Esta mezcla se carga además aún con una mezcla iniciadora de polimerización de

20. 0,025 partes de peróxido de acetilo y 0,02 partes de peracetato de t-butilo y la mezcla de colado resultante se agita además durante unas 0,1-0,5 horas. La mezcla de colado se somete entonces a presión reducida a de unas 25 a 30 psig (aprox., 1,75 a 2 kg/cm²) durante unas 0,15 horas para eliminar los gases volátiles atrapados y luego se carga en un molde de células

25. de vidrio de 72 x 96 x 0,125 pulgadas (aprox., 1829 x 2438

- x 3,2 mm). El molde cerrado se somete entonces a una curación de ciclo rápido de 155 minutos en que el molde se calienta desde 50°C hasta 130°C bajo la presión inicial de unas 1.000 psi (aprox., 70 kg/cm²) y luego hasta 2.000 psi (aprox., 140 kg/cm²) y luego se hace bajar a presión atmosférica y se deja enfriar a 80°C durante un período de 155 minutos. El molde se abre entonces y se aísla el producto laminar acrílico cargado. Las propiedades físicas de esta lámina producto se indican en la TABLA IV. Esta lámina presenta también excelente resistencia a la suciedad (por ejemplo lápiz, pulimento líquido para zapatos, tinta, pintalabios, tintes para pelo, té, café, licores, desinfectantes domésticos y pulimentos de muebles, tales como pulverizaciones de aerosol, y productos químicos, tales como nafta, alcohol etílico, acetato de amilo, tolueno, benceno, disolvente de lacas, acetato de etilo, peróxido de hidrógeno acuoso al 3%, fenol acuoso al 5%, urea acuosa al 6,6% y Clorox concentrado). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

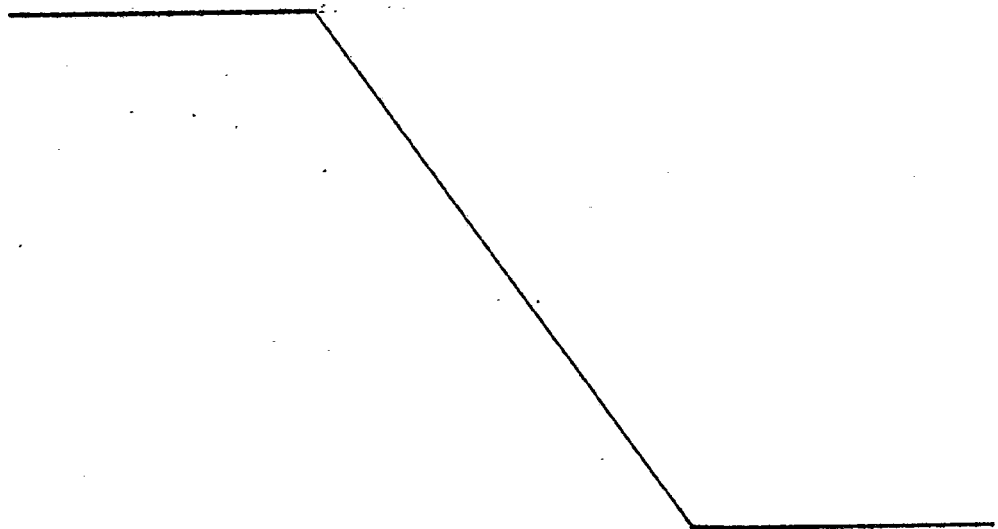
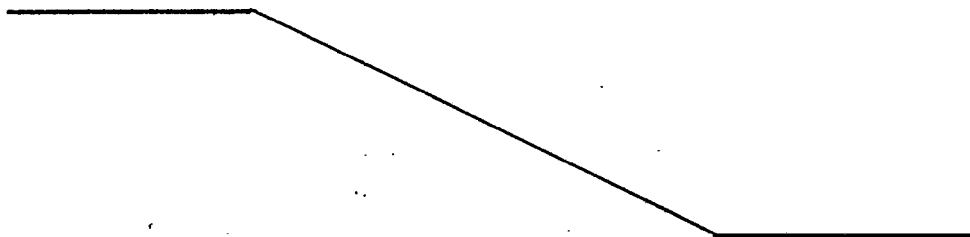


TABLA IV

	1) <u>Comportamiento de inflamabilidad</u>	
	a) <u>Ensayo de túnel ASTM E-84¹</u>	
	Régimen de propagación de la llama	70 (clase II)
5.	Densidad del humo	20
	b) <u>Ensayo de panel radiante ASTM E-162</u>	
	Índice de llama	15
	c) <u>Índice de oxígeno</u>	39
	d) <u>Densidad del humo (R&H P-148D)</u>	
10.	Densidad máxima %	1,0
	e) <u>Cámara de humo NBS</u>	
	Densidad máxima	1-12
	f) <u>Comportamiento en el ensayo del ángulo de una habitación²</u>	Excelente
15.	2) <u>Peso específico</u>	1,698
	3) <u>Dureza Rockwell</u>	M-80
	4) <u>Impacto Izod, entallado (pie. libra (1))</u>	0,3
	5) <u>Propiedades de tracción (ASTM D-638-68, 0,2" (2)/min.)</u>	
	Tensión a la ruptura (psi (3))	3.400
20.	Módulo de elasticidad (psi (3))	1.400.000
	6) <u>Propiedades de flexión (ASTM D-790-66, 0,1" (2)/min.)</u>	
	Tensión a la ruptura (psi (3))	7.300
	Módulo de elasticidad (psi (3))	1.200.000
	7) <u>Temperatura de deflexión bajo carga (ASTM D-648-61)</u>	
25.	264 psi (3), °F (4)	212
	254 psi (3), °C	100
	8) <u>Ensayos de resistencia a la suciedad para artículos sanitarios</u>	
	ANSI Z124.1 (Norma 1974)	pasa
30.	IAPMO (Norma 1972) - Suciedades Químicas	pasa
	Quemaduras de cigarrillos	pasa
	9) <u>Absorción de agua (ASTM D-570)</u>	
	% de ganancia en peso, 23°C, 24 horas	0,06
	7 días	0,16

- ¹ Estratificado con tablero de amiano/cemento
- ² Dos paredes de 8' x 8' (aprox., 244 x 244 mm) paneles de cielo raso de 8' x 8' (aprox., 244 x 244 mm) en tablero normal de pared. Fuente de encendido: cajas de leche recubiertas de plástico de 6 libras (aprox., 2,7 kg) en depósitos de basura de polietileno de 32 gal. (aprox., 122 l).
- 5.
- * El contacto con lápiz, tinta, pulimento líquido para zapatos, pintalabios, tinte de pelo, yodo, mercurocromo, té, café, jugo de remolacha, tintes, licores, desinfectantes domésticos y pulverizaciones en aerosol de pulimento de muebles, nafta, alcohol etílico, acetato de etilo, acetato de amilo, tolueno, benceno, disolvente de lacas, acetona, Clorox concentrado, peróxido de hidrógeno acuoso al 3%, fenol acuoso al 5%, urea acuosa al 6% o amoniaco doméstico al 10% no produce defectos permanentes en la lámina acrílica cargada.
- 10.
- 15.
- (1) 1 pie libra = aprox. 1,36 julios
- (2) 1" = 1 pulgada = aprox. 25,4 mm
- (3) 1 psi = 1 libra/pulgada² = aprox. 0,07 kg/cm²
20. (4) $^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) 0,555$

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparar artículos acrílicos poliméricos muy cargados, caracterizado porque comprende: - -

5. (a) formar una disolución de polímero en monómero en la que (i) dicho polímero comprende por lo menos 50 por ciento en peso de unidades monoméricas de metacrilato de alquilo (C₁ a C₈) y de 0,01 por ciento a 8 por ciento en peso de unidades monoméricas copolimerizables de ácido carboxílico etilénicamente insaturado; y (ii) dicho monómero comprende
10. por lo menos 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo (C₁ a C₈); - - - - -

(b) incorporar en dicha disolución una cantidad catalítica de sistema fomentador de la polimerización; - - - -

(c) incorporar en la mezcla resultante del 40 por ciento al 80 por ciento de carga inerte en partículas, basándose en el peso total de la mezcla; - - - - -
15.

(d) polimerizar, opcionalmente después de conformación, la composición polimerizable resultante. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades monoméricas copolimerizables de ácido carboxílico etilénicamente insaturado comprenden unidades monoméricas de ácido metacrílico y/o acrílico. - - - - -
20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca
racterizado porque el polímero contiene también unidades mono
méricas de uno o más de los siguientes: acrilato de alquilo
(C₁ a C₈), estireno, alquilestirenos, acetato de vinilo, acri
lonitrilo y metacrilonitrilo. - - - - -

5.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi
caciones anteriores, caracterizado porque la composición poli
merizable contiene también uno o más de los siguientes monóme
ros: acrilatos de alquilo (C₁ a C₈), estireno, alquilestire
nos, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, áci
do metacrílico y ácido acrílico, alquileno, dimetacrilatos,
trimetacrilatos, diacrilatos y triacrilatos; divinilbenceno,
cianurato de trialilo y ftalato de dialilo. - - - - -

10.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi
caciones anteriores, caracterizado porque la disolución pre
senta una relación de polímero:monómero monoetilénicamente
insaturado de 1:9 a 1:1. - - - - -

15.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi
caciones anteriores, caracterizado porque el fomentador de
polimerización comprende, basándose en la composición total,
de 0,01 a 1 partes por ciento de catalizador de polimeriza
ción por radicales libres. - - - - -

20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac
terizado porque el sistema fomentador de polimerización com-

prende además uno o más de los siguientes componentes: agente de desmoldeo, agente humectante, absorbedor de UV y regulador de polimerización. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga inerte comprende una o más de las cargas: alúmina hidratada, carbonato cálcico, arcillas, sílice, silicatos, óxidos metálicos y oxiclорuro magnésico. - - - - -

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición polimerizable contiene además aditivo opacificante, pigmentante y/o decorativo. - - - - -

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición polimerizable contiene además hasta 30 por ciento en peso (de la composición total) de refuerzo fibroso. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque la composición polimerizable contiene de 0,01 a 1 por ciento basado en la composición total de monómero polietilénicamente insaturado. - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición polimerizable comprende: -

(a) de 30 a 50 partes de disolución de polímero en monómero

por cien partes de la composición total, en la que la disolución contiene de 10 a 50 por ciento en peso de polímero y en la que (i) dicho polímero comprende de 80 a 99,9 por ciento en peso de unidades monoméricas de metacrilato de alquilo

5. (C₁ a C₈), de 0,1 a 5,0 por ciento en peso de unidades monoméricas copolimerizables de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, comprendiendo el resto (si lo hay) unidades monoméricas de acrilato de alquilo (C₁ a C₈) e (ii) el monómero comprende metacrilato de alquilo (C₁ a C₈), - - - - -

10. (b) de 0,01 a 1,0 partes por cien partes de la composición total de un sistema fomentador de la polimerización que contiene iniciador de polimerización, - - - - -

(c) de 0,1 a 0,5 por ciento en peso de la composición total de compuesto copolimerizable polietilénicamente insaturado,-

15. (d) de 50 a 70 partes en peso de carga inerte por cien partes de la composición total. - - - - -

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición polimerizable se forma en un tipo de molde de célula cerrada, de célula abierta con tapa, de cara abierta, de compresión, de inyección o de colada continua. - - - - -

20.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza por calentamiento a una temperatura de unos 20°C

a unos 130°C a una presión desde la atmosférica a 2.000 psi (aprox., 140 kg/cm²) y durante 1-24 horas. - - - - -

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque, antes de la conformación y la polimerización, la mezcla se somete a una presión reducida de 25 a 30 psig (aprox., 1,75 a 2,0 kg) para eliminar los gases volátiles atrapados y la polimerización subsiguiente se realiza a 50-60°C durante 3-5 horas y luego a 130°C durante 1-4 horas a una presión desde la presión atmosférica a unos 2.000 psi (aprox., 140 kg/cm²) seguida por refrigeración a 70-80°C antes del desmoldeo del artículo. - - - - -
- 10.

16.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR ARTICULOS ACRILICOS POLIMERICOS MUY CARGADOS". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 29 ABR. 1978

P. A. M. CURELL SUÑOL

