

P.- 28.491

Case F 1474  
File N° 066



275638

26 JUN 1962 275638

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 21 de Marzo de 1962, con el n° 275.638

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana, establecida en 62 Whittemore Avenue, Cambridge, Middlesex, Massachusetts, Estados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE AGENTES PARA CURACION DE POLIMEROS HALOGENADOS "

Esta invención se refiere a agentes de curado no extraíbles, inodoros, y a polímeros termoendurecibles que contienen estos agentes. En un aspecto particular se refiere a agentes de curado que comprenden arcilla bentonita seca y poliimidezolin 5 as complejas, y a polímeros halogenados, tales como polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, curables por estos agentes.

El cloruro de polivinilo y cloruro de vinilo copolimerizados con otro monómero polimerizable, son altamente útiles

275638



cuando se dispersan en un plastificante no volátil. Estas composiciones fluidas de peso molecular elevado, tienen una viscosidad baja y funden por calentamiento para dar artículos semejantes al caucho, o productos rígidos cuando se les incorporan ciertos aditivos. El cloruro de polivinilo de calidad en pasta se prefiere, generalmente, para estas aplicaciones, debido a que se puede dispersar hasta una viscosidad baja sin que se solvate en la solución. Sin embargo, se utilizan ampliamente otras calidades de cloruro de polivinilo y de copolímeros de cloruro de vinilo, para obtener los mismos productos finales. Estos incluyen cloruro de polivinilo de calidad para extrusión, y cloruro de vinilo copolimerizado con acetato de vinilo, ciertos acrilatos y maleatos, y cloruro de vinilideno, en el que el copolímero contiene, por lo menos, el 50 % de cloruro de vinilo. En cualquier caso, estos materiales polímeros son notablemente deficientes debido a su naturaleza termoplástica, a su incapacidad para resistir disolventes específicos, a la facilidad de extracción de los ingredientes de composición, y a que carecen de la propensión necesaria para adherirse a muchas superficies. Aunque se han utilizado plastificantes reactivos para superar algunas de estas deficiencias, la práctica ha sido incluir catalizadores activos. Esta inclusión limita la capacidad de las composiciones para permanecer fluidas durante un periodo de tiempo relativamente largo, o introduce problemas que implican olor y toxicidad.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar una clase de agentes de curado para los polímeros halogenados. Otro objeto consiste en proporcionar composiciones polímeras permanentemente fluidas, que se pueden curar hasta obtener productos no extraíbles, infusibles, por medio de un ciclo cor-

275638

26



to de calentamiento, sin el empleo de catalizadores volátiles, tóxicos o caros. Otro objeto más, es proporcionar composiciones curables por calor que tengan una extracción de nitrógeno baja, niveles de sabor y de olor bajos que son adecuados para  
5 utilizarlos como materiales de empaquetadura en tapas de recipientes para alimentos.

Estos objetivos se consiguen, esencialmente, añadiendo a un material polímero adecuado, un compuesto que comprende arcilla bentonita seca y una poliimidazolina. Se pueden incluir  
10 en este material otros aditivos tales como plastificante y carga, dependiendo del uso a que se destinan las composiciones y de los métodos de tratamiento que se emplean. Estas composiciones polímeras son fluidas a la temperatura ambiente, pero solidifican en productos infusibles e insolubles, cuando se calientan  
15 entre aproximadamente 140° C a 210° C, durante unos 70 minutos a 1 minuto.

Las imidazolinas son bases orgánicas fuertes, altamente reactivas con un gran número de reactivos, poseyendo muchas de ellas, en particular las poliimidazolinas, enérgicas propiedades tensioactivas. Su empleo en el enlace por reticulación del cloruro de polivinilo y de otros polímeros halogenados, se describe en la solicitud de patente U. S. A., Serial Nº 61.810, presentada en 11 de octubre de 1.960. Sin embargo, el uso de  
20 imidazolinas y poliimidazolinas solas, en un sistema de halogenuro de polivinilo, pone ciertos límites para los cuales se pueden aplicar los polímeros resultantes. Por ejemplo, el enlace por reticulación inducido por el calor en el caso del halogenuro de polivinilo, está acompañado, con frecuencia, por un oscurecimiento y degradación del polímero cuando se efectúa  
25 un calentamiento durante un periodo de tiempo prolongado, es  
30

275638



decir, durante 70 a 80 minutos a una temperatura de entre  
aproximadamente 140°C hasta aproximadamente 210°C. Otra des-  
ventaja consiste en que aunque el agente de enlace reticulado  
imidazolina esté permanentemente injertado al polímero duran-  
te el curado, es extraíble parcialmente por agua o ácido des-  
pués de completado el ciclo de curado. Este factor de facili-  
dad de extracción, juntamente con cualquier imidazolina sin  
reaccionar que comunica un olor ligero pero característico,  
hace al producto curado inadecuado para ser utilizado en con-  
tacto con alimentos. Otra objeción es que las uniones adhesivas  
que se forman con las combinaciones de imidazolina-halogenuro  
de polivinilo, son destruidas invariablemente por inmersión  
en agua.

Las desventajas precedentes que provienen del uso de  
los compuestos de imidazolina, pueden ser superadas introdu-  
ciendo en el sistema polímero, poliimidazolinas juntamente con  
arcilla bentonita seca. En una realización de la invención,  
la arcilla bentonita seca se mezcla con una poliimidazolina que  
reacciona a la temperatura ambiente y a temperatura superior  
para dar un complejo de imidazolina-bentonita. En otra rea-  
lización, se puede mezclar bentonita no seca con la poliimida-  
zolina, y a continuación, se calienta la mezcla para expulsar  
el agua superficial de la arcilla, obteniéndose el mismo com-  
plejo. Otra realización más implica la adición al sistema po-  
límero, de bentonita seca y poliimidazolina por separado. Una  
realización preferida consiste en dispersar una poliimido-  
lina semisólida y bentonita previamente secada, en un plasti-  
ficante tal como triglicéridos epoxidados de ácidos grasos de  
aceites vegetales. El "lodo" resultante se puede mezclar,  
por ejemplo, con cloruro de polivinilo de calidad para disper-

275638

20



sión, para dar un plastisol flúido y blando, o bien se puede  
incorporar el "lodo" a una hoja amasada de cloruro de polivi-  
nilo u otro polímero halogenado. Un modo de operación preferi-  
do consiste en secar el "lodo" hasta formar un polvo, añadien-  
do, a continuación, el polvo a un material polímero. En la prác-  
tica de cualquiera de las realizaciones precedentes, es esen-  
cial que la bentonina esté en un estado seco, antes de ser in-  
troducida en el sistema polímero.

El mecanismo implicado en este sistema no es conocido  
completamente, pero la experimentación ha suministrado una ex-  
plicación parcial. Se reconoce que la arcilla bentonita adsor-  
berá y reaccionará con las aminas orgánicas. En presencia de  
agua, los grupos amino, en particular las sales de amina, reem-  
plazan a los iones sodio sobre la superficie de la arcilla, pa-  
ra formar sales de bentonita amonio, y, a continuación, un tra-  
tamiento con agua o disolvente no puede eliminar toda la amina  
adsorbida. La cantidad de amina retenida está relacionada con  
la capacidad de intercambio de la arcilla.

Si se dispersa en agua una poliimidazolina y arcilla de  
bentonita, para formar una suspensión acuosa, la reacción es  
rápida y completa debido a la naturaleza fuertemente básica de  
la poliimidazolina. Sin embargo, el producto, si se seca, es  
un polvo que no tiene acción de enlace reticulado cuando se ña-  
de a un polímero halogenado. Los complejos comerciales de ami-  
na-bentonita estén, igualmente, desprovistos de cualquiera de  
estas acciones, siendo de presumir que se debe a que las aminas  
están firmemente unidas a la superficie de la arcilla.

Ahora se ha descubierto que si la arcilla de bentonita  
se seca hasta eliminar su agua de superficie, antes de ser  
compuesta con la poliimidazolina, o si la bentonita no seca

275638 26



se mezcla con la poliimidazolina en ausencia de adiciones de agua externas y se calienta la mezcla hasta expulsar el agua de superficie de la arcilla antes de ser añadida a un material polímero, el complejo resultante de bentonita-poliimidazolina sirve como un excelente agente de curado para polímeros halogenados. Este agua de superficie debe ser eliminada o de otro modo su presencia en el sistema polímero tiende a favorecer la formación de sal con la poliimidazolina, reduciéndose, por consiguiente, el curado (formación de enlace reticulado) del polímero. Además, la presencia de agua de superficie conduce a la formación de burbujas cuando se cura el polímero, cuya formación es rechazable en muchas aplicaciones. Aunque el agua de cristalización de la bentonita es suficiente para formar un complejo firme con la poliimidazolina, su presencia no es rechazable debido a que permite a suficientes grupos imidazolina una libertad para reaccionar con el material polímero.

El agua de superficie de la bentonita puede ser expulsada calentando la arcilla sola o en mezcla con la poliimidazolina, hasta el punto de ebullición del agua y, preferiblemente, 100° C y 200° C. El calentamiento se realiza durante un período de tiempo suficiente hasta que la bentonita ha alcanzado un peso constante para el intervalo de temperatura prescrito. Generalmente, este calentamiento da como resultado una pérdida de humedad que abarca desde aproximadamente 5 hasta 10 %, dependiendo del contenido en humedad inicial de la bentonita de partida. El período de calentamiento varía, siendo dependiente del espesor de las partículas de arcilla, necesitando menos tiempo las partículas finas, mientras que las partículas más gruesas necesitan un ciclo de calentamiento más prolongado. Estas variables con respecto al grosor de partícula y cantidades de

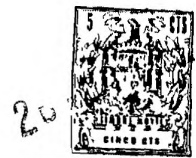
275638



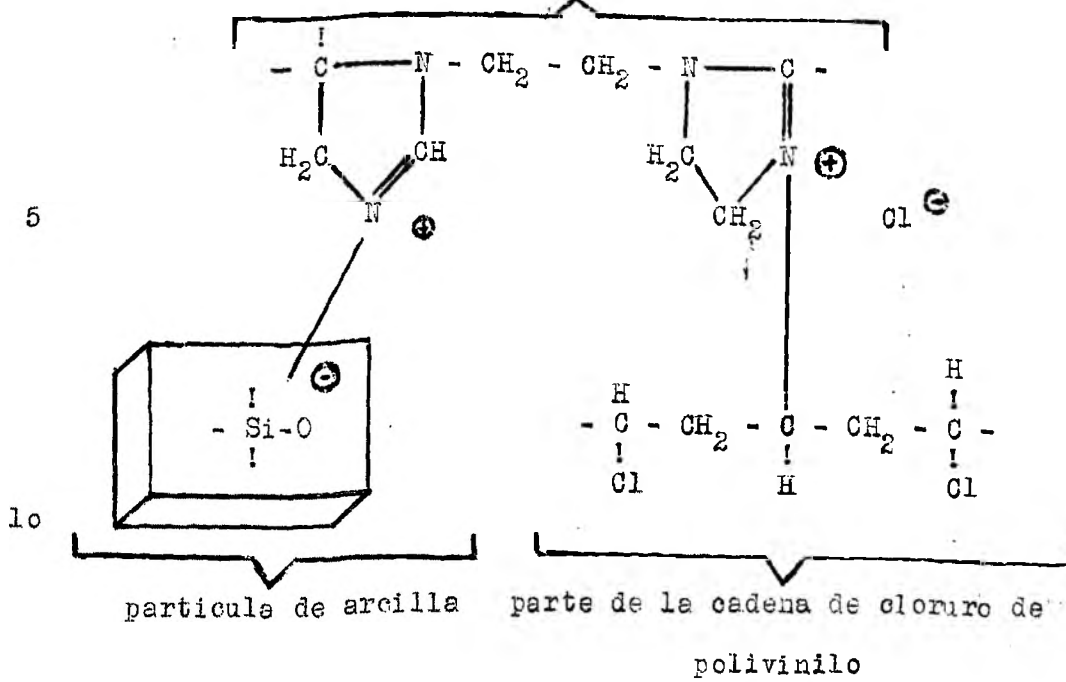
agua de superficie, no representan obstaculos insuperables con respecto a los tiempos de calentamiento y a las temperaturas, pudiendo los artesanos expertos averiguar rápidamente las condiciones de calentamiento necesarias para obtener una bentonita seca de peso constante, por medio de un simple tratamiento por calor de unas pocas muestras de una cantidad dada de bentonita cruda. Por consiguiente los términos bentonita "seca" y "pre-secada" tal como se utilizan aquí, se refieren a bentonita cruda que ha sido tratada por calor de acuerdo con las condiciones precedentes hasta que la bentonita ha alcanzado peso constante.

Además de la excelente acción de curado del complejo bentonita-compuesto de imidazolina, su incorporación a los polímeros curados proporciona productos de olor reducido, que tienen una baja extracción con agua y ácido, y que están en posesión de propiedades adhesivas excelentes, teniendo una tendencia mínima a degradarse por calentamiento prolongado. Existen razones para creer que los productos curados poseen una estructura única, en la cual las partículas de arcilla están realmente unidas químicamente al polímero, como se postula a continuación:

275638

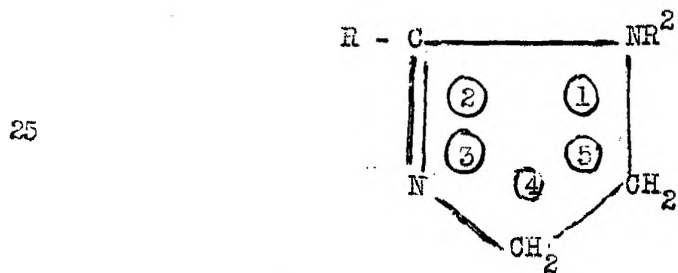


Parte de la molécula de poliimidazolina



15 La arcilla que es operable en la práctica de esta invención, es la bentonita de Wyoming. Se caracteriza por su elevada capacidad de intercambio de base, la cual es del orden de entre aproximadamente 60 y 90 miliequivalentes por cada 100 gramos de arcilla secada al aire, en la cual las posiciones de intercambio de base están ocupadas predominantemente con iones sodio.

20 Las poliimidazolinas útiles en esta invención, se pueden definir como 2-sustituido-2-imidazoline o 1,2-disustituido-2-imidazolina, que tienen la estructura general:





275638



26

Se intenta que la definición anterior incluya como equivalentes aquellos compuestos en los que bien el átomo de carbono 4 ó 5, o ambos, estén sustituidos con un grupo alcohol inferior tal como metilo o etilo.

5 Las poliimidazolininas se pueden preparar, en general, por contacto de cantidades apropiadas de una alcoholén-diamina o polialcoholén-poliamina y ácidos mono-y dicarboxílicos, en condiciones reactivas de temperatura y presión. Las aminas adecuadas incluyen etileno y propileno diamina, dietileno y  
10 dipropileno triamina, trietileno tetraamina y tetraetileno pentaamina. Los ácidos mono-carboxílicos representativos son los ácidos acético, caproico, pelargónico, láurico, palmítico, oléico y esteárico. Los ácidos dicarboxílicos típicos incluyen ácidos grasos dimerizados, ácidos adípico, pimélico, su-  
15 bérico, azelaico y sebácico. En general, la reacción entre la poliamina y el ácido se puede realizar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 180°C y 240°C, y a una presión comprendida entre aproximadamente 0,1 mm. y 50 mm. de Hg durante un período de tiempo suficiente para provocar el consumo sustancialmente completo de los reactivos.  
20

Las poliimidazolininas preferidas son aquellas que son por sí mismas no volátiles y estables químicamente a las temperaturas de curado. Además, deben ser tales que la mezcla no curada con el material polímero no experimente cambio con el  
25 tiempo, o no sea afectado relativamente por la humedad atmosférica.

Las cantidades de poliimidazolina y arcilla que se utilizan para preparar el complejo, dependen de la capacidad de intercambio de bases de la arcilla. A este respecto, la capacidad de intercambio debe ser igual a, o superior, a la re-  
30

275638



querida para reaccionar con el número de moléculas de poliimidazolina presentes. Si se utiliza una poliimidazolina semisólida de peso molecular elevado, se puede añadir un disolvente tal como cloruro de metileno, para fluidificar la poliimidazolina. El disolvente se elimina más tarde por evaporación antes de que el complejo se incorpore al polímero.

Además, se pueden añadir al complejo o a la mezcla polimérica no curada plastificantes para copolímeros de cloruro de polivinilo y de cloruro de vinilo, hasta un grado de aproximadamente 20 a 60% en peso de la composición final. Los plastificantes representativos incluyen ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, fosfato de tricresilo, ftalato de dicalcitrilo, azelato de dioctilo, adipato de dioctilo, esterres de alcohol inferior-alcoholes y ácidos grasos, y triglicéridos epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado y aceite de ricino epoxidado.

Para algunas aplicaciones puede ser conveniente añadir ciertos compuestos metálicos con el fin de regular la acción de curado de las poliimidazolinas sobre el material polimérico. La clase de compuestos operables son los óxidos, sulfuros y sales de metales del grupo II B y IV A de la tabla periódica de elementos. Los metales específicos son zinc, cadmio, mercurio y plomo, y los compuestos operables de estos metales están limitados a aquellos que son solubles en sales amónicas o soluciones de amoniaco, formando complejos de amonio. El compuesto metálico, se emplea, preferiblemente, en forma finamente dividida, de manera que presente una superficie de reacción máxima, habiéndose encontrado eficaz un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 micras o menos. Los compuestos representativos incluyen  $ZnO$ ,  $ZnCrO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CdO$ ,  $CdS$ ,  $HgCl$ ,

275638



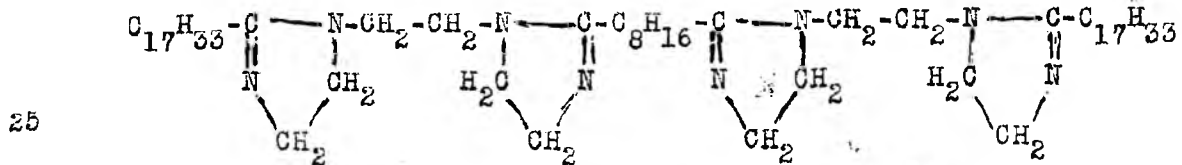
HgO, PbCrO<sub>4</sub>, y Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y se pueden incorporar en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 30, preferiblemente, de 1 a 20 partes en peso de la composición polímera final.

5 Otros ingredientes pueden ser incorporados a la composición final, para que cumpla una amplia variedad de requerimientos. Estos incluyen, por ejemplo, cargas, pigmentos y agentes de soplado.

La invención se ilustra, además, por los siguientes ejemplos. Para simplificar la presentación, las poliimidazolin  
10 las I, II, III y IV. Debe sobreentenderse que los compuestos enumerados son representativos y no exhaustivos de las numerosas poliimidazolin que son utilizables en la práctica de esta invención.

15 Poliimidazolina I

Un mol de ácido sebácico y dos moles de ácido oleico se hicieron reaccionar con dos moles de trietilén-tetraamina. La reacción se realizó durante un periodo de 4 horas a 150° C -  
20 220° C, y a una presión de 760 - 15 mm. Hg, en una atmosfera de nitrógeno, acompañada de agitación vigorosa. El producto fué una mezcla de imidazolin en la cual predominaba la siguiente estructura:



Poliimidazolina II

30 Se preparó agitando vigorosamente dos moles de ácido oléico, cinco moles de ácido sebácico, y seis moles de trietilén-tetraamina. La reacción se realizó durante 4 horas a







# 275638

del complejo de poliimidazolina-bentonita del Ejemplo 1, y la otra tenia solamente una poliimidazolina sustituyendo al complejo. Ambas composiciones contenian un plastificante usual.

5	<u>Formulación (partes en peso)</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Producto complejo del Ejemplo 1	2	-
Geon 121 (cloruro de polivinilo de calidad en pasta)	2	2
Poliimidazolina I	-	.4
10 Ftalato de dioctilo	2	2
Viscosidad inicial a 25° C, cps.	25,000	5,000
Viscosidad después de una semana a 25° C, cps.	25,000	40,000

<u>2 minutos de curado a 200° C</u>		
15 Color	Pardo claro	Pardo oscuro
Olor	Muy ligero	Fuerte
Tanto por 100 de extracto en ácido acético del 5 %	2,1	10

<u>4 minutos de curado a 200° C</u>		
20 Color	Pardo oscuro	Negro
Olor	Muy ligero	Fuerte, acre
Tanto por ciento de extracto en ácido acético del 5 %	1,8	12

25 Se advierte que la formulación A, que contenia el complejo de poliimidazolina-bentonita, proporcionó mejor estabilidad de la viscosidad y color, en comparación con la de la formulación B. Además, la diferencia en el factor olor es significativa. El color negro de la formulación B para el tiempo de curado

30 de 4 minutos, indica degradación del polímero.



Ejemplo **275638**

El procedimiento más simple y el que proporciona el producto más satisfactorio, consiste en dispersar una poliimidazolina de peso molecular elevado en la arcilla, en un mezclador de gran cizallamiento utilizando un plastificante como medio dispersante. A este respecto, sirven admirablemente como plastificantes, los triglicéridos epoxidados de los ácidos grasos de aceites vegetales. Una formulación representativa es como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina II	12,5
Bentonita pre-secada	37,5
15 Aceite de soja epoxidado	50,0

Se mezclaron, primeramente, 25 partes del aceite epoxidado con 12,5 partes de la bentonita seca en un mezclador de Baker-Perkins, calentando hasta 100° C para fluidificar la mezcla. Después de esto, se añadieron 12,5 partes de poliimidazolina, y se agitó la mezcla hasta que apareció una reacción de precipitación mutua entre la poliimidazolina y la bentonita. Una vez alcanzada esta etapa, se añadieron lentamente las 25 partes restantes de bentonita, formando una pasta muy espesa. En este momento, el mezclador de gran cizallamiento produjo un grado conveniente de dispersión. Finalmente, se añadieron 25 partes adicionales de aceite de soja epoxidado, para dar un lodo tixotrópico de color gris, que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 - 1 micras.

La eficacia del producto del Ejemplo 3, al componerlo con materiales poliméricos, se refleja en el Ejemplo 4.



275638

25

Ejemplo 4

50 partes en peso del producto del Ejemplo 3, se mezclaron completamente con 25 partes en peso de cloruro de polivinilo de calidad en pasta (Geon 121). Las propiedades de esta composición se registran como sigue:

Viscosidad inicial a 43° C, cps. 10.000  
Viscosidad al cabo de un año a 43° C, cps. 12.000

10

3 minutos de curado a 204° C

Olor muy ligero

Tanto por ciento de extracto después de tres semanas a 60° C

15

en agua 0,12

en ácido acético del 5 % 0,63

Tanto por ciento de nitrógeno en el extracto (Método de Kjeldahl)

en agua 0,11

en ácido acético del 5 % 0,31

20

Valor de hinchamiento en ciclohexanona 2 a 7

Constante de permeabilidad al oxígeno 0,5

Estos resultados demuestran que se obtiene una composición de cloruro de polivinilo vulcanizado, como se indica por un hinchamiento más bien que por una solución completa en ciclohexanona. El polímero curado tenía un olor y una extracción por sistemas acuosos muy bajos, teniendo una permeabilidad al oxígeno más baja que cualquier material flexible aplicado desde un estado fluido con 100 % de sólidos.

El valor de permeabilidad correspondiente para una composición de vinilo no vulcanizada de la misma dureza, es de 10,0,

275638



o sea 20 veces más elevado que el valor indicado arriba.  
Estos polímeros son particularmente adecuados como empaque-  
taduras resistentes al proceso cuando se utilizan en contacto  
con productos comestibles. El tanto por 100 de extracto co-  
rresponde a menos de 0,1 ppm. de poliimidazolina en 100 g de  
alimento expuesto a 1 grano de material de empaquetadura. Sin  
la bentonita, el extracto corresponde a 30 ppm de imidazolina  
y el olor es considerablemente más fuerte.

Ejemplo 5

Se mezclaron los siguientes ingredientes, utilizando  
el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3.

Partes en peso

Poliimidazolina II	12,5
15 Bentonita pre-secada	37,5
Adipato de dioctilo	50

El "lodo" resultante era de una viscosidad mucho más baja que  
la mezcla correspondiente del Ejemplo 3 que se había preparado  
con aceite de soja epoxidado. A continuación, se mezcló con  
10 partes en peso de polvo de óxido de zinc. Este producto  
(110 partes en peso) se compuso, a continuación, con 55 par-  
tes en peso de Geon 121. Las propiedades de la composición  
polímera fueron como sigue:

25 Viscosidad a 25° C, cps.	1.500
Condiciones de curado	1 minuto a 202° C
Olor	ligero olor a alcohol ortílico
Tiempo para degradarse a 202° C	40 minutos

Esta composición tenía un conjunto de propiedades no  
usuales, es decir, viscosidad baja, vulcanización rápida, pose-

275638



yendo un intervalo de tiempo prolongado entre la vulcanización y la degradación. Esto es debido a la acción de regulación combinada de la bentonita y del óxido de zinc sobre el curado del cloruro de polivinilo por la poliimidazolina. La composición es útil como material de empaquetadura inyectado para envases de aerosoles que contienen disolventes fuertes.

Ejemplo 6

100 partes en peso del producto del Ejemplo 3, se mezclaron con 10 partes en peso de polvo de óxido de zinc, hasta que se obtuvo una mezcla suave. La mezcla (110 partes en peso) se curó, a continuación, con 55 partes en peso de Geon 121. La composición resultante tenía las propiedades siguientes:

15	Viscosidad a 24° C, cps.	22.000
	Condiciones de curado	1 a 2 minutos a 199° C.
	Tiempo para degradación	80 minutos
	Olor	Muy ligero
20	Adherencia	Excelente para el acero, aluminio, hojalata, vidrio y muchos acabados orgánicos, tales como barnices fenólicos, barnices epoxi y barnices oleoresinosos.

Se advierte que aunque el polímero curó rápidamente, tenía una vida prolongada a 199° C, antes de comenzar la degradación. La inhibición de la degradación durante este periodo de tiempo, se debe a la combinación con el óxido de zinc. La degradación se hace evidente, generalmente, por una rigidez, ennegrecimiento y pérdida de adherencia. Las propiedades del polímero lo hacen útil como adhesivo industrial curado



25

por calor.

# 275638

## Ejemplo 7

		<u>Formulación (partes en peso)</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
5	Producto del Ejemplo 3	10	25	0
	Cloruro de polivinilo calidad para extrusión.	100	100	100
	Carga (mezcla de $\text{CaSiO}_3$ y $\text{CaCO}_3$ )	15	5	15
	Ftalato de dioctilo	15	5	0
10	Oxido de zinc	10	10	0
	Estabilizador (laurato de bario-cadmio)	0	0	2.5

Las mezclas pulverulentas se apasaron en forma de hoja, a una temperatura de 121° C, y, a continuación, se curaron en un molde a 177° C durante 45 minutos, hasta alcanzar una reticulación máxima. Las propiedades de estas mezclas están tabuladas a continuación. La formulación "C" se aproxima a una composición normal para tubo rígido de cloruro de polivinilo.

275638



Formulación

	A	B	C
Resistencia a la tracción a 24° C, kilos/cm <sup>2</sup>	546	504	546
<u>Propiedades a 93° C</u>			
5 Tracción, kilos/cm <sup>2</sup>	72,1	110,60	56,70
Alargamiento, %	255	295	280
Módulo, kilos/cm <sup>2</sup>	36,40	44,10	23,03
<u>Propiedades a 93° C después de ebullición en agua durante 24 horas.</u>			
10 Tracción, kilos/cm <sup>2</sup>	95,9	101,5	54,25
Alargamiento, %	370	300	215
Módulo, kilos/cm <sup>2</sup>	21,07	35	14,8
Efecto de la ciclohexanona	se hincha	se hincha	se disuelve.

15 Las formulaciones "A" y "B" tienen resistencia a la tracción equivalente a la temperatura ambiente, comparadas con el cloruro de polivinilo simple (formulación "C"), aún cuando este último no contenía plastificante, mientras que "A" y "B" tenían 20 % de plastificante en el cloruro de polivinilo. A 93° C

20 (seco), las composiciones curadas de bentonita-poliimidazolina habían casi duplicado la resistencia a la tracción correspondiente al producto no curado, tenían un módulo más alto y los mismos valores de alargamiento. Las diferencias son aún más impresionantes después de una ebullición durante 24 horas.

25 Además, el producto de la formulación "A" se puede calentar durante periodos de tiempo prolongados por encima del punto de reblandecimiento del cloruro de polivinilo, sin fusión o degradación debida a la baja concentración del eficaz agente de curado poliimidazolina, plastificante epoxi y óxido de zinc.

30 Las formulaciones "A" y "B" son útiles como composiciones para



tubos de vinilo no termoplásticos.

275638

Ejemplo 8

Se formuló una composición polímera mezclando 100 partes en peso de Vinylite VMV (un copolímero que contiene 93 a 95 % de cloruro de vinilo y 7 a 5 % de acetato de vinilo), 100 partes en peso del producto pulverizado del ejemplo 1 y 50 partes en peso de acetil citrato de tributilo. Esta composición tenía las siguientes propiedades:

- 10 viscosidad inicial a 24° C, cps. - 100.000
- viscosidad después de 2 semanas a 24° C, cps. - 170,000

Tratado por calor durante 2 minutos a 199° C

- Soluble en ciclohexanona - no
- 15 Color - tostado
- Olor - ligero olor a plastificante
- Tanto por ciento de extracto en ácido acético del 5% - 0,42
- Adherencia al aluminio - suficiente

20

Tratado por calor durante 4 minutos a 199° C

- Soluble en ciclohexanona - no
- Color - pardo rojizo
- Olor - muy ligero
- 25 Tanto por ciento de extracto en ácido acético del 5 % - 0,32
- Adherencia al aluminio - buena

La adición del complejo de poliimidazolina-bentonita a un copolímero de cloruro de vinilo, comunica propiedades que son similares a las obtenidas por adición al cloruro de

30

275638



polivinilo simple. Estas incluyen una extracción baja por ácido unido a unos efectos de curado convenientes. El punto de fusión más bajo del copolimero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo hace que la composición de este ejemplo sea útil como empaquetadura inyectada vulcanizable, para alimentos, en la que el curado se realiza a temperaturas inferiores a 163° C.

Ejemplo 9

Los siguientes ingredientes se agitaron juntos para suministrar un organosol de baja viscosidad y adecuado para pulverización como recubrimiento protector para el acero:

	<u>Partes en peso</u>
Producto del Ejemplo 3	100
Geon 121	100
Cromato de zinc ("Amarillo de zinc")	50
Tolueno	100

Esta formulación tenía las siguientes propiedades:

Condiciones de tratamiento por calor	- 30 minutos a 160° C
Espesor de película	- 0,013 mm
Adherencia al acero dulce	- excelente
Efecto de la inmersión en agua durante 24 horas.	- ninguno
Efecto de la permanencia en la cámara de niebla salina durante 250 horas a 35° C	- ninguno. Ninguna corrosión desprendimiento o formación de ampollas.

En comparación, un recubrimiento alquídico de tipo usual se descascarilló, se formaron ampollas y se presentó corrosión

275338



debajo de la película, después de someterlo al ensayo anterior de niebla salina.

Ejemplo 10

5 Se prepararon tres formulaciones que consistían en los ingredientes siguientes. La formulación "B" fué idéntica al efecto relativo del óxido de zinc y del cromato de zinc de la "A".

		<u>Formulación (partes en peso)</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	Producto de Ejemplo 3	100	-	100
	Opalon 410 (cloruro de polivinilo de calidad en pasta)	50	50	50
	Cromato de zinc	40	40	-
	Oxido de calcio	5	5	5
15	Aceite de soja epoxidado	13	63	13
	Poliimidazolina II	-	12.5	-
	Oxido de zinc	-	-	40

20 Las propiedades de cada una de las formulaciones están tabuladas como sigue:

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Viscosidad a 250° C, cps.	50,000	50,000	50,000
	Tiempo para vulcanizar a 199° C, minutos	2	2	2
25	Tiempo para degradarse a 119° C, minutos	80	20	80
	Resistencia al pelado sobre aluminio, una vez seco, kilos	15,9	15,9	15,9
	Resistencia al pelado sobre aluminio, después de inmersión en agua durante 4 semanas, kilos.	10,9	0	4,54

275838



Estos resultados demuestran que la incorporación del complejo poliimidazolina-bentonita al polímero, no solamente prolonga la vida útil para temperaturas elevadas, sino que también aumenta en gran manera la resistencia frente al agua de los adhesivos preparados a partir de composiciones de poliimidazolina-cloruro de polivinilo curado. Se advierte que el cromato de zinc es esencial para la resistencia al agua, pero sin la bentonita (formulación "B") no queda adherencia después de una inmersión en agua durante 1 mes. Se cree que esto es debido a la quimisorción de la poliimidazolina soluble en agua por la arcilla, lo que evita que el agua disuelva la poliimidazolina en la intercara para aflojar los enlaces formados.

Ejemplo 11

En este ejemplo, se empleó una diimidazolina cristalina pura (poliimidazolina IV). Tiene un punto de fusión de 187° C y es incompatible esencialmente, con el cloruro de polivinilo o cualquier plastificante para él. Al incorporar poliimidazolina IV a una mezcla sencilla de cloruro de polivinilo, solo se obtienen al calentar zonas aisladas de curado. Este defecto se superó preparando la siguiente mezcla:

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina IV	10
Bentonita pre-secada	30
Metanol	40

La mezcla se calentó a 50° C, aproximadamente, para disolver la poliimidazolina, expulsándose el disolvente por medio de calor, para dar un complejo pulverulento de poliimidazolina-bentonite. A continuación, se formularon 10 partes del comple-



26

# 275638

jo con 25 partes de ftalato de dioctilo y 25 partes de Geon 121, estando expresadas todas las partes en peso. Esta formulación tenía las siguientes propiedades:

5

- Condiciones de curado - 1 minuto a 199°C
- Color - pardo claro uniforme
- Olor - indicios muy ligeros de olor a plastificante.
- Extracción en ácido acético del 5% - 2 por ciento.

10

El uso de la poliimidazolina pura demuestra la eficacia del producto de reacción de bentonita con un producto químico cristalino, de otro modo incompatible.

### Ejemplo 12

15

Las formulaciones de este ejemplo demuestran el efecto de las cantidades incrementadas de bentonita en una composición de cloruro de polivinilo semejante al caucho, unida por reticulación con una poliimidazolina que contiene poliéster.

20

	<u>Formulación (partes en peso)</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Poliimidazolina III	20	20	20	20
Bentonita pre-secada	0	10	15	20
Geon 121	40	40	40	40
Aceite de soja epoxidado	20	20	20	20

25

Las propiedades de cada formulación, al curarlas durante 6 minutos a 199°C, fueron como sigue:

275638



	A	B	C	D
Color	pardo oscuro	pardo	pardo claro	pardo claro
Olor	moderado	ligero	may ligero	ninguno
Tanto por ciento de extracto en ácido acético 5%	8	4	2	0
Nivel de sabor del extracto	fuerte	fuerte	moderado	ligero
Proporción de hinchamiento en ciclohexanona	3,5	3,5	3,5	3,5

1b Aunque aproximadamente el 70% de la poliimidazolina-políéster está normalmente injertado con el cloruro de polivinilo que se está curando, el material restante es, por lo general, extraíble, imposibilitando el uso de estos productos blandos no vulcanizados como empaquetaduras inyectadas para productos alimenticios. Los productos de las formulaciones de "A" a "D", demuestran que este defecto se puede superar incrementando el contenido en bentonita. "D" corresponde casi exactamente con la cantidad de bentonita requerida para reaccionar completamente con la poliimidazolina, según se calcula a partir de la capacidad de intercambio de base de la arcilla y del peso equivalente de la poliimidazolina.

Ejemplo 13

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina II	1
Bentonita pre-secada	3
25 Ftalato de 2-etilhexilo epoxidado	4

La poliimidazolina se mezcló con una parte del éster epoxidado y una parte de la bentonita, calentando hasta 100°C. Seguidamente, se añadieron las dos partes restantes de bentonita y tres partes de éster epoxidado. El mezclado se realizó en un mezclador de gran acción de cizallamiento para asegurar

275838



una buena dispersión. El producto era un fluido de baja viscosidad, tixotrópico, que al componerlo con cloruro de polivinilo de calidad en pasta, proporcionó plastisoles reticulados, estables al calor y de olor escaso.

5

Ejemplo 14

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina I	1
Bentonita pre-secada	3
Aceite de ricino epoxidado acetilado	4

10 Los ingredientes se mezclaron de la misma manera como se describe en el Ejemplo 13. Al componer el producto con cloruro de polivinilo dió un plastisol que tenía una estabilidad de viscosidad no corriente y que al curarlo exhibía propiedades adhesivas excelentes.

15

Ejemplo 15

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina II	1
Bentonita pre-secada	3
ftalato de dioctilo	4
20 Oxido de zinc	1

La poliimidazolina se mezcló con una parte de bentonita y una parte de ftalato de dioctilo, calentando hasta 100°C. La mezcla se agitó en un mezclador de Baker-Perkins para dar una alta acción de cizallamiento, y, a continuación, se añadieron lentamente las cantidades restantes de arcilla y plastificante, para dar una dispersión homogénea. La mezcla se enfrió hasta 30°C, en cuyo momento se añadió el óxido de zinc. El producto era una pasta blanca grisácea la cual al ser mezclada con cloruro de polivinilo de calidad en pasta y de calidad para extrusión, proporcionó composiciones re-

25

30



275638

ticulables de una estabilidad al calor y un olor bajo excepcionales. La extracción con agua de estas composiciones fué inferior al 1%.

Ejemplo 16

5

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina I	1
Bentonita pre-secada	1
Ftalato de dioctilo	2
Oxido de plomo (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1

10

Los cuatro ingredientes se mezclaron en un mezclador de alta velocidad hasta homogeneizarlos, y, a continuación, se calentaron hasta 100°C aproximadamente, durante 1/2 horas aproximadamente, y se enfriaron. El producto apareció como un fluido de viscosidad mediana, de color rojo brillante. Al com-

15 ponerlo con cloruro de polivinilo, tenía una acción de reticulación muy rápida caracterizada por una "meseta" marcada, es decir, la reticulación tuvo lugar en 2 a 3 minutos a 199°C, pero, sin embargo, no hubo degradación al continuar calentando a esta temperatura durante varias horas.

20

Ejemplo 17

25

	<u>Partes en peso</u>
Poliimidazolina I	1
Arcilla bentonita pre-secada	3
Fosfato de tricresilo	3

30

Los ingredientes se agitaron juntos a la temperatura ambiente, para dar un fluido tixotrópico fácilmente fluyente. Al amasar los productos curados con cloruro de polivinilo de calidad en pasta, o al mezclarlos con cloruro de polivinilo de calidad para extrusión, exhibieron una adherencia mejor

275638

26



comparados con las composiciones de cloruro de polivinilo curadas con materiales nitrogenados básicos no modificados.

Los Ejemplos 18 y 19 muestran que el producto procedente de la reacción de arcilla bentonita no seca y una polimidazolina, puede ser igualmente eficaz para curar polímeros halogenados fué el producto obtenido utilizando bentonita pre-secada, siempre que el agua se superficie de la arcilla sea expulsada antes de la composición con el polímero halogenado. Esto se realiza fácilmente, calentando la mezcla de arcilla no seca-poliimidazolina a una temperatura apropiada, hasta que no se separe por destilación más agua.

Ejemplo 18

	<u>Partes en peso</u>
15 Polimidazolina II	1
Arcilla bentonita no seca (que contiene 7 % de humedad)	3
Cloruro de metileno	4

Los ingredientes se mezclaron en un mezclador, proporcionando una suspensión muy extensible. El disolvente se evaporó en un recipiente de poco fondo a una temperatura de 60° C, para dar un polvo de imidazolina-bentonita. Cuatro partes en peso de este polvo fueron incorporadas a cuatro partes en peso de acetil citrato de tributilo como plastificante, calentándose la mezcla hasta 100° C a vacío. El calentamiento se realizó en estas condiciones, hasta el momento en que no se separó más agua por destilación. El producto resultante fué un fluido gris, de baja viscosidad, adecuado para aplicación por tobera como una empaquetadura para tapaderas de envases para alimentos.

Se mezclaron 100 partes en peso del producto del Ejem-

275638



plo 18, con 50 partes en peso de Geon 121. Al curarlo a 149° C en una prensa, tiene las siguientes propiedades:

	<u>Tiempo de curado, minutos.</u>	<u>Color</u>	<u>Indice de hinchamiento en ciclohexanona.</u>
5	1	tostado	10
	2	pardo	2

Ejemplo 19

	<u>Formulación (partes en peso)</u>					
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	
10						
	Poliimidazolina I	1	2	3	6	12
	Arcilla bentonita no seca (que contenia aproximadamente 7 % de humedad)	12	12	12	12	12
	Cloruro de metileno	100	100	100	100	100

15 Cada formulación se agitó, y se secó, a continuación, a 130° C durante 1 hora, para eliminar el disolvente y el agua adsorbida por la arcilla. Este tratamiento dió los siguientes productos:

	<u>Formulación</u>	<u>Forma física del producto</u>
20	A	polvo seco
	B	polvo seco
	C	polvo seco
	D	polvo ligeramente pegajoso
25	E	sólido pegajoso

A partir de estos resultados se hace evidente que la arcilla fué capaz de reaccionar con la mitad de su peso de poliimidazolina II. Esto corresponde al doble de su capacidad de intercambio de base de 80 miliequivalentes por cada 80 g de arcilla seca, pero corresponde bien con los datos publica-

30

275638



dos que demuestran que la bentonita de sodio puede adsorber dos veces la cantidad de una amina que es intercambiada teóricamente por vía de adsorción física. Más allá de este valor, se hace evidente la naturaleza pegajosa que es inherente a la poliimidazolina I.

Una extraordinaria propiedad de los productos de "A", "B" y "C", es la completa ausencia de reactividad con las resinas epoxi usuales y con los prepolímeros de isocianato. La poliimidazolina I es por sí misma un excelente agente de curado para estos materiales reactivos, pero los productos de adición de bentonita seca se pueden calentar hasta 200° C con Epon 828 (polímero de condensación de epíclorhidrina y bisfenol A) y Adiprene L (un caucho sintético que consiste en el producto de reacción de un diisocianato con éter de polialcoholilén-glicol) sin curar estas resinas. Por otra parte los productos de las formulaciones "A", "B" y "C" provocan una rápida reticulación de los polímeros y de los copolímeros de cloruro de vinilo, de los copolímeros de cloruro de vinilideno y de otros polímeros halogenados. Un ejemplo específico de este último uso es como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
Formulación A	10
Metil etil cetona	50
Saran F220 (un copolímero que comprende aproximadamente 80 % de cloruro de vinilideno y 20 % de acrilonitrilo)	20
Cromato de zinc	10

Después de la evaporación del disolvente, el producto se reticuló para dar un material adhesivo insoluble, útil para laminados.

El Ejemplo 20 muestra el efecto de añadir bentonita

275638



pre-secada a un copolímero de cloruro de vinilo. Ello demuestra también que la bentonita y la poliimidazolina se pueden añadir por separado al copolímero, y obtener, todavía, resultados convenientes.

5

Ejemplo 20

Formulación (partes en peso)

	A	B
10 Vinylite VYLF (un copolímero que comprende aproximadamente 13 % de acetato de vinilo y 87 % de cloruro de vinilo)	10	10
Metil etil cetona	20	20
Bentonita seca	3	--
Poliimidazolina II	1	1
Cromato de zinc	2	2

15 Los constituyentes fueron mezclados en el disolvente, proporcionando una solución del copolímero y de la poliimidazolina, y estando los otros ingredientes en suspensión. Se aplicaron muestras de cada una de las formulaciones, sobre paneles de acero dulce en cantidades de 0,025 mm de espesor

20 y se trataron por calor. Los resultados fueron como sigue:

Formulación	Condiciones de curado			Adherencia		
	Temperatura °C	Tiempo, minutos	Color	Secado	Una semana en H <sub>2</sub> O	Corrosión
A	160	10	amarillo tostado	Excelente.	Excelente	Ninguna
B	160	10	Tostado	Excelente	Pobre	Ligera
A	200	1	Amarillo tostado	Excelente.	Excelente	Ninguna
B	200	1	Pardo	Excelente.	Pobre	Ligera

25

275638

26



Una comparación de los resultados de las formulaciones "A" y "B" demuestra que la presencia de bentonita seca en la formación "A", tiene efecto profundo sobre la resistencia al agua del polímero curado y, también, sobre su estabilidad al calor.

Ejemplo 21

	<u>Partes en peso</u>
Geon 121	50
ftalato de dioctilo	50
10 Bentonita seca	10
Poliimidazolina 1	3
Oxido mercurico	5

Esta formulación se curó a 199°C durante diversos períodos de tiempo, proporcionando los siguientes resultados:

15	<u>Tiempo de curado (minutos)</u>	<u>Color</u>	<u>Propiedades</u>
	2	rojizo	blando, vulcanizado
	10	rojizo	blando, vulcanizado
	20	pardo	blando, vulcanizado
20	30	pardo oscuro	blando, vulcanizado

Aquí, la combinación de bentonita y óxido metálico conduce a un polímero muy estable a temperatura elevada y a los períodos de curado prolongados.

El ejemplo 22 compara el efecto de añadir bentonita seca y no seca a cloruro de polivinilo.

Ejemplo 22

Se secó una cantidad de bentonita durante 1/2 horas a 200°C, dando como resultado una pérdida de peso del 5%. Ciento partes en peso de poliimidazolina III se calentaron hasta 100°C y, a continuación, se añadieron a ellas 100 par-

26



275638

tes de ña bentonita seca, agitando. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 3 minutos, y, a continuación, se enfrió rápidamente. El producto era un lado gris verdoso, pesado, y se denomina aquí como formulación "A". Se preparó la formulación "B", que consistía simplemente en 100 partes en peso de poliimidazolina III y 100 partes en peso de bentonita no seca. A continuación, se compusieron 2 partes en peso de cada formulación con una parte en peso de Geon 121, y se curaron a 200°C durante 2 y 4 minutos. Los resultados fueron los siguientes:

Formulación	<u>2 minutos de curado</u>		<u>4 minutos de curado</u>	
	<u>Reticulación</u>	<u>Color</u>	<u>Reticulación</u>	<u>Color</u>
A	Si	Tostado	Si	Pardo claro
B	No	Tostado claro	Muy ligera	Tostado claro

Se advierte que la presencia de arcilla bentonita seca en la formulación "A" provocó una acción de reticulación de la poliimidazolina para ambos niveles de curado de 2 y 4 minutos. Por el contrario, la bentonita no secada fué ineficaz en este aspecto.

La descripción precedente y los ejemplos ilustran la eficacia de la combinación de bentonita seca-poliimidazolina, para curar polímeros halogenados. Cuando se dispersan una poliimidazolina y una arcilla de bentonita seca en un plastificante tal como aceite de soja epoxidado, y se añade cloruro de polivinilo pulverizado, se obtiene una mezcla capaz de ser curada rápidamente por el calor. Los materiales se pueden combinar fácilmente para proporcionar una mezcla de fluidez del 100%, capaz de ser depositada como material de

275638

26



empaquetadura en una tapadera de envase de alimentos. La  
reacción de reticulación con poliimidazolinas y plastifi-  
cantes epoxi permite a estos envases pasar a través de un  
tratamiento a temperatura elevada, sin pérdida de hermeti-  
5 cidad o pérdida de adherencia de la empaquetadura.

El tratamiento prolongado en agua o vinagre proporciona  
una baja extracción de material nitrogenado. El nivel de olor  
es igual al del plástico de vinilo usual, utilizado en con-  
tacto con alimentos. Además, durante la reacción de reticula-  
10 ción se reduce en 10 veces la permeabilidad al oxígeno. Se  
cree que estos efectos favorables son debidos a la interac-  
ción de la arcilla de bentonita y de la poliimidazolina, en  
presencia del polímero halogenado.

Las proporciones de los componentes en el complejo  
15 de poliimidazolina-bentonita y en la composición polímera  
final, pueden variar en límites amplios, dependiendo del ti-  
po de tratamiento y propiedades deseados. Además, se pueden  
incorporar aditivos usuales, tales como cargas y colorantes.  
Para preparar ciertos complejos, se aplican, por lo general,  
20 los límites siguientes. Por motivo de simplicidad, estos com-  
plejos se identifican como (A), (B) y (C).

275638

25



Limites (tanto por ciento en peso)

<u>Complejo</u>	<u>Componente</u>	<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>
5 A	Foliimidazolina	5-50	20-40
	Bentonita seca	95-50	80-60
10 B	Poliimidazolina	5-50	20-40
	Bentonita seca	25-50	30-40
	Plastificante	20-60	30-40
15 C	Poliimidazolina	5-50	20-40
	Bentonita seca	25-50	30-40
	Plastificante	20-60	30-40
	Oxido metálico	5-30	1-20

Las composiciones polímeras pueden contener entre 10% aproximadamente hasta 95 % en peso de polímero halogenado basado en el peso de la mezcla total, y, preferiblemente, de 20 % a 90 %. Las composiciones de plastisoles líquidos tienen un contenido máximo en cloruro de polivinilo de aproximadamente 65 %. El complejo de poliimidazolina-bentonita puede estar presente en cantidades que van desde aproximadamente 5 % hasta 20 50 % basado en el peso de la composición polímera, estando constituido el resto de la composición por plastificante, óxido metálico y carga. Las composiciones líquidas no deben contener más del 40 % de bentonita, o de otro modo la viscosidad se hace muy elevada para la aplicación. El contenido total de imidazolina puede variar desde 0,5 % hasta 25 %, dependiendo de las condiciones de curado y de la estructura de la poliimidazolina. EL curado de las composiciones polímeras se puede realizar a temperaturas entre aproximadamente 150° C - 250° C, durante tiempos de 30 segundos a 60 minutos.

275638

26



La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A., el 22 de Marzo de 1.961 con el número 97.422 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de agentes para curación de polímeros halogenados, según las cuales dichos agentes comprenden el producto de reacción de bentonita seca y una polimidazolina seleccionada del grupo que consiste en 2-sustituido 2-imidazolina y 1,2-disustituido-2-imidazolina.

2ª.- Mejoras según el punto 1, según las cuales los agentes contienen además un plastificante para homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo.

3ª.- Mejoras según el punto 2, según las cuales el plastificante es un triglicérido epoxidado de un ácido graso de aceite vegetal.

4ª.- Mejoras según el punto 3, según las cuales el plastificante es aceite de soja epoxidado.

5ª.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el agente contiene adicionalmente un compuesto metálico.

6ª.- Mejoras según el punto 5, según las cuales el agente contiene adicionalmente un plastificante para homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo.

7ª.- Mejoras según el punto 1, según las cuales la poli-

275638

26



midazolina se derive por reacción de un mol de ácido sebácico, dos moles de ácido oleico y dos moles de trietilenotetramina.

8<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 1, según las cuales la polimidazolina se deriva por reacción de dos moles de ácido oleico, cinco moles de ácido sebácico y seis moles de trietilenotetramina.

9<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 1, según las cuales la polimidazolina se deriva (1) haciendo reaccionar primeramente dos moles de ácido oleico y dos moles de trietilenotetramina, (2) haciendo reaccionar después 2,4 moles de ácido acelaico y 1,8 moles de dietilenoglicol, y (3) haciendo reaccionar finalmente 3,5 partes en peso del producto de reacción de la operación (1) y 2,8 partes en peso del producto de reacción de la operación (2).

10<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 1, según las cuales la polimidazolina es 2,2'-octametileno-di-2-imidazolina.

11<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de agentes para curación de polímeros halogenados, según las cuales dichos agentes comprenden una parte en peso de una polimidazolina seleccionada del grupo que consiste en 2-sustituido-2-imidazolina y 1,2-disustituido-2-imidazolina, tres partes en peso de bentonita seca y cuatro partes en peso de un triglicérido epoxidado de ácido graso de aceite vegetal.

12<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 11, según las cuales el triglicérido epoxidado es aceite de soja epoxidado.

13<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 12, según las cuales el agente contiene adicionalmente de 1 a 4 partes de un compuesto de cinc.

14<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende

275838



un polímero halogenado y el agente según el punto 1.

15<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 14, según las cuales el polímero halogenado se selecciona del grupo que consiste en homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo.

5           16<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende cloruro de polivinilo y el agente según el punto 2.

10           17<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende cloruro de polivinilo y el agente del punto 11.

18<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende cloruro de polivinilo y el agente del punto 12.

15           19<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende cloruro de polivinilo y el agente del punto 13.

20           20<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición curable, según las cuales dicha composición comprende 1,25 a 12,5 partes en peso de una imidazolina seleccionada del grupo que consiste en 2-sustituido-2-imidazolina y 1,2-disustituido-2-imidazolina, 3,75 a 37,5 partes en peso de bentonita seca, 5 a 50 partes en peso de aceite de soja epoxidado y 25 a 100 partes en peso de un polímero halogenado, seleccionado del grupo que consiste en cloruro de polivinilo y un copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo.

25           21<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 20, según las cuales dicha composición se suplementa por la adición de 1 a 4 partes en peso de un compuesto de zinc.

30           22<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en la preparación de polímeros, según las cuales los polímeros se derivan por calentamiento



275638

to de la composición del punto 15 durante 30 segundos a 60 minutos a 150° C hasta 250° C.

23.- Mejoras introducidas en la preparación de polímeros, según las cuales los polímeros se derivan por calentamiento de la composición del punto 18 durante 1 a 45 minutos a 170° C hasta 200° C.

24.- Mejoras introducidas en la preparación de agentes para curación de polímeros halogenados.

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

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

Madrid, 26 JUN 1962  
P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Per Rodas