

18 ABR. 1963

File N° 066-Case
F 1535
Rehecha 1



281717

281717

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 20 de Octubre de 1962, con el n°. 281.717

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE POLIESTERES"

Esta invención se refiere a poliésteres no saturados y a composiciones que contienen estos poliésteres en combinación química con homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo.

5 El poli(cloruro de vinilo) y el cloruro de vinilo copolimerizado con otro compuesto de naturaleza olefínica polimerizable, tal como acetato de vinilo, son de un amplio uso comercial debido a sus favorables propiedades y a la facilidad de adaptar sus propiedades inherentes a sa

10 tisfacer requerimientos específicos. El poli(cloruro de

281717

18



vinilo), por ejemplo, se utiliza extensamente debido a sus propiedades de resistencia a la tracción, propiedades eléctricas, capacidad para ser coloreado, flexibilidad (una vez plastificado), y bajo coste. Sin embargo, estos polímeros adolecen de varias desventajas que, si se superan, mejoran en gran manera la calidad de los artículos acabados fabricados a partir de los mismos. Por ejemplo, los productos acabados no se pueden utilizar a temperaturas superiores a 60-70° C debido al reblandecimiento por el calor, y, si se someten a un tratamiento demasiado largo o se exponen de una manera continua a temperaturas de unos 90° C o superiores, se obtiene como resultado una decoloración y pérdida de las propiedades físicas. Los productos están también sujetos a una coloración severa debido a la absorción de colores orgánicos procedentes de materias colorantes accidentales que no pueden ser eliminados mediante lavado. Las baldosas fabricadas a partir de poli(cloruro de vinilo) toman eventualmente un aspecto feo debido a su incapacidad para resistir el arañado provocado por el desgaste diario. Otra desventaja del poli(cloruro de vinilo) es su falta de estabilidad dimensional, debida a que los artículos tienden a deformarse si no se recuecen apropiadamente después del moldeo e, incluso entonces, los esfuerzos ligeros provocan una deformación permanente. En los materiales plastificados, los productos tienden a tomar rigidez al ser expuestos a los disolventes orgánicos y aceites, debido a la extracción del plastificante. Finalmente, el poli(cloruro de vinilo) no se adhiere a las superficies no porosas, ni se adhieren a él muchos materiales, tales como las tintas de imprenta.

281717

18



Existen varios métodos conocidos que han sido propuestos para superar una o más de las desventajas antes mencionadas. Estos incluyen la reticulación con aminas, la reticulación de plastificantes epóxidos con anhídridos, etc, la reticulación con aditivos de poliésteres no saturados, la mezcla con caucho de acrílo nitrilo, la degradación y subsiguiente vulcanización con azufre, y la polimerización de plastificantes reactivos, por ejemplo, ftalato de dialilo y dimetacrilatos. Aunque estos métodos proporcionan algunas mejoras en el poli(cloruro de vinilo), disminuyen al mismo tiempo una o más de las propiedades ventajosas inherentes que respaldan su uso ampliamente extendido. Por ejemplo, la reticulación debe ser efectuada después del tratamiento, es decir, después de la extrusión, amasado, etc, y constituye una operación adicional que consume tiempo. También, si la reticulación se realiza en esta etapa, la operación de tratamiento resulta muy sensible. La falta de termoplasticidad del polímero reticulado, impide la reutilización del material de desperdicios, que constituye con frecuencia aproximadamente un 30% del compuesto de poli(cloruro de vinilo). Muchos de los métodos propuestos comunican un color indeseable, mientras que otros conducen a un producto quebradizo, incluso en presencia de plastificantes. Muchos métodos son también inadecuados debido a la corta vida en recipiente del compuesto, después de la adición del catalizador o activador. Y, finalmente, la mayor parte de los aditivos son muy caros.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención mejorar las propiedades de los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, sin disminuir sus propiedades deseables



existentes. Este objetivo se consigue mediante la obten-
ción de una clase de poliésteres no saturados, y la com-
binación química de estos poliésteres con homopolímeros
y copolímeros de cloruro de vinilo, en presencia de un
5 peróxido. El resultado es un polímero injertado que tie-
ne características termoplásticas, el cual puede ser mol-
deado mediante técnicas de moldeo por inyección, extru-
sión o compresión, en un equipo de tipo usual, para dar
artículos conformados, tales como baldosas, cables recu-
10 biertos y una diversidad de artículos industriales y do-
mésticos, en los que los productos poseen las propiedades
mejoradas inmediatamente después del tratamiento, sin ne-
cesidad de un tratamiento posterior. Los polímeros injer-
tados de esta invención son específicamente moldeables y
15 extruibles a 175° C, para obtener productos lisos y resis-
tentes, después de un calentamiento previo a 175° C o a
una temperatura más baja. Se obtienen mejoras en la resis-
tencia a la tracción a 25° C y a 115° C de un valor de has-
ta un 100%. Mediante el envejecimiento en estufa de circu-
20 lación de aire a 120° C, se obtiene también una mejora dig-
na de mención en la estabilidad al calor, en términos de
decoloración y pérdida de propiedades físicas.

Es bien sabido que los peróxidos tienden a favo-
recer la degradación por el calor del poli(cloruro de vi-
25 nilo), iniciando la pérdida de cloruro de hidrógeno. Se
supone que la degradación térmica comienza en los extre-
mos de la cadena del poli(cloruro de vinilo), debido a
que es allí donde están los hidrógenos activos. Si se eli-
minan mediante un peróxido estos hidrógenos, empezará la
30 degradación de la cadena. Sin embargo, si está presente



un monómero capaz de reaccionar con el radical del extremo de la cadena formado por el peróxido, el monómero se injertará en la cadena y utilizará el radical para su propia multiplicación, más bien que para su degradación. El polímero injertado resultante poseerá un peso molecular más elevado que la unidad original de poli(cloruro de vinilo), estará plastificado "interiormente" si el monómero funciona también como un plastificante, y podrá ser reticulado si el monómero es polifuncional o si termina su crecimiento de cadena uniéndose a otra molécula de poli (cloruro de vinilo). El poli(cloruro de vinilo) muy ramificado favorecería esto último, debido a que tiene más extremos de cadena.

Se ha encontrado que el monómero más eficaz en este sistema, es un poliéster no saturado que contiene grupos butenodiató seleccionados de los grupos maleato o fumarato, o de mezclas de los mismos. Este poliéster debe ser compatible con el polímero o copolímero de cloruro de vinilo, antes de la reacción, de tal manera que permita el mezclado fácil y evite la nebulosidad y la exudación. Esto significa que debe estar terminado por ambos extremos por un grupo éster, más bien que por carboxilo o hidroxilo. El poliéster debe tener por lo menos uno y no más de 5 de los grupos butenodiató anteriormente dichos, con el fin de reducir al mínimo la posibilidad de reticulación hasta infusibilidad. Finalmente, su peso molecular debe estar comprendido en el margen de desde aproximadamente 300 hasta 4000 y, preferiblemente, entre 1.000 y 3.000. El peso molecular más elevado conduce a problemas de gelificación e incompatibilidad, mientras que los pro-



ductos de peso molecular más bajo son ineficaces para producir la combinación de propiedades deseada.

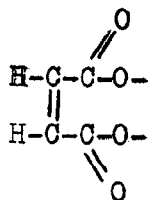
El poliéster se forma convenientemente mediante contacto de un glicol, un ácido dicarboxílico saturado y un ácido butenodioico, en condiciones de esterificación y en tales proporciones, que dé un poliéster que tenga el peso molecular requerido y el número requerido de grupos butenodicato por molécula. Los reaccionantes preferidos son glicoles alifáticos saturados que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, tales como etilén-glicol, dietilén-glicol, propilén-glicol, trietilen-glicol, y neopentil glicol. Los ácidos saturados incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, tales como ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, y sebácico, y el ácido ftálico y su anhídrido. Aunque, hablando de una manera estricta, el ácido ftálico no es un ácido saturado, sus puntos no saturados son incapaces de una polimerización por el doble enlace y, por lo tanto, funciona en esta reacción como un ácido dicarboxílico saturado. Los ácidos butenodioicos son el ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico y sus mezclas.

Con el fin de eliminar los grupos terminales carboxilo o hidroxilo, se añade un ácido monocarboxílico o un alcohol monovalente. La relación de estos materiales con respecto a los ácidos y alcoholes difuncionales, determina también el peso molecular del poliéster. Son ácidos adecuados aquellos que contienen grupos no reactivos distintos de los grupos carboxílicos, y que incluyen los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido acético, propiónico, butírico, valérico, caproico,



5 enantioico, caprílico, pelargónico y cáprico, ácidos di-
carboxílico mono-substituidos, tales como mono-(di-N-bu-
til) adipamida, y ácidos monocarboxílicos aromáticos, ta-
les como ácido benzoico y fenilacético. Si se utiliza más
10 ácidos dicarboxílico que glicol, entonces se necesita un
alcohol para terminar el crecimiento del poliéster. En es-
te caso, se pueden eliminar los grupos carboxilo mediante
esterificación con un alcohol que no contenga grupos reac-
tivos distintos del grupo hidroxilo. Los alcoholes adecua-
dos incluyen los alcoholes monovalentes alifáticos satura-
dos, que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como
alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol butílico, y
alcohol 2-etilhexílico, y alcoholes monovalentes aromáti-
cos, tales como alcohol bencílico y feniletanol.

15 En la preparación del poliéster, se cargan a un
recipiente de mezclado, glicol, ácido dicarboxílico, áci-
do mono-carboxílico o alcohol monovalente y ácido buteno-
dioico, en cantidades tales que produzcan un poliéster
que tengan un peso molecular medio de entre aproximadamente
20 300 y 4.000, y entre aproximadamente 1 a 5 grupos buteno-
dicato por molécula. El término "butenodicato" se define
como un grupo que tiene la estructura



30 su isómero trans y sus mezclas. Los reaccionantes se agi-
tan de una manera continua durante todo el período de reac-
ción. La reacción puede ser acelerada mediante la adición
de catalizadores de esterificación adecuados, tales como



ácidos sulfúrico, clorhídrico, y p-toluenosulfónico. Se ha encontrado que es suficiente una pequeña cantidad del catalizador, comprendida generalmente entre aproximadamente 0,1% a 0,5%, basado en el peso de los reaccionantes ácidos.

5

Para proteger este sistema y el producto de poliéster final contra los metales que catalizan la oxidación durante la síntesis, se añade a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de agente de quelación y de inactivación. Estos metales, que se introducen como impurezas en los reaccionantes glicol y ácido, catalizan la degradación del poliéster con un consiguiente oscurecimiento y aumento de la viscosidad del producto. El agente se añade en cantidades suficientes para que reaccione con sustancialmente todas las impurezas presentes en los ácidos y en el glicol. La cantidad de estas impurezas metálicas que aparece en los reaccionantes disponibles comercialmente, es de un orden tan pequeño que, por lo general, se ha encontrado eficaz entre aproximadamente 0,1 por ciento a 0,5 por ciento en peso basado en el peso total de los ácidos y glicol. Los agentes adecuados incluyen los polifosfatos de metal alcalino, tales como tripolifosfato sódico y potásico.

10

15

20

25

30

Después de que todos los componentes han sido cargados al recipiente, se elimina el aire de la mezcla con una corriente de nitrógeno a una presión de aproximadamente 20 mm de Hg, durante aproximadamente 20 minutos, antes de calentar la mezcla de reacción. Se dispone una columna fraccionadora y se mantiene a unos 100° C, de tal manera que solamente destile el agua de condensación, que es con-

51717



tinuamente eliminada a medida que se forma. Durante todo el período de reacción se mantiene una buena agitación. La esterificación se realiza a diversas presiones y temperaturas que se ajustan de manera periódica. El calentamiento comienza a unos 25° C y se aumenta progresivamente hasta alcanzar una temperatura de unos 215 a 220° C, durante un período de unas 5 a 8 horas, dependiendo de los reaccionantes. Durante el ciclo de calentamiento, se reduce progresivamente la presión desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 20 mm Hg. Toda la hora final de la reacción transcurre a 215-220° C y a 20-25 mm Hg. Después de completado el período de reacción, se enfría primeramente el producto bajo nitrógeno, hasta 80° C y, seguidamente, se recoge. El poliéster resultante es un fluido oleoso cuyo color va desde el incoloro hasta el ámbar, que no está sujeto a gelificación cuando se almacena durante períodos prolongados a la temperatura ambiente. Tiene un peso molecular medio de entre aproximadamente de 300 a 4.000, contiene aproximadamente 1 a 5 grupos butenodicato por molécula, y está desprovisto sustancialmente de grupos hidroxilo y carboxílicos terminales.

La naturaleza del polímero que contiene cloruro de vinilo con el que se combinan químicamente los poliésteres, determina en alto grado las proporciones de poliéster y peróxido que pueden ser empleadas para producir las propiedades óptimas. Por ejemplo, las diferencias en el peso molecular, ramificación, etc, pueden dictar variaciones en la formulación para evitar la gelificación durante el tratamiento. Sin embargo no se aplican estas limitaciones en la formulación de plastisoles, debido a que



el producto final no está formado después del ciclo de calentamiento inicial. Los tipos representativos de homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo que se han encontrado eficaces en esta invención, incluyen el Opalon 530 [poli(cloruro de vinilo) de calidad en suspensión, que tiene un peso molecular de unos 40.000], el Opalon 560 [poli(cloruro de vinilo) de calidad en suspensión que tiene un peso molecular de unos 60.000], el Opalon 440 [poli(cloruro de vinilo) de calidad en emulsión que tiene un peso molecular alto], el Geon 121 [poli(cloruro de vinilo) de calidad en emulsión que tiene un peso molecular muy elevado], el Pliovic AO (un copolímero de peso molecular bajo, de calidad en emulsión, que consiste en 95% de cloruro de vinilo y 5% de maleato de dibutilo), y el Vinylite VYRH (un copolímero que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000, que consiste en 85-88 por ciento de cloruro de vinilo y 15-12% de acetato de vinilo).

Los copolímeros útiles para esta invención, con tienen por lo menos 50 por ciento y, preferiblemente, por lo menos 80 por ciento de cloruro de vinilo combinado en peso. Los monómeros que pueden ser copolimerizados con el cloruro de vinilo, incluyen compuestos de naturaleza olefínica polimerizable, tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo, ésteres acrilato y metacrilato, y cloruro de vinilideno.

El peróxido que se utiliza para injertar el poliéster y el polímero que contiene cloruro de vinilo, debe tener varias propiedades esenciales. Debe tener una media



5 vida de aproximadamente 1 a 20 minutos a la temperatura de tratamiento de cloruro de vinilo, es decir, a temperaturas comprendidas en el margen de desde aproximadamente 100° C hasta 200° C, y no debe volatilizarse apreciablemente en este margen de temperatura. Debe llevar a cabo la iniciación de la reacción de injertado sin reticular, independientemente del poliéster, y no debe originar la polimerización del poliéster durante el almacenamiento a la temperatura ambiente.

10 Los peróxidos que favorecen eficazmente la reacción de injertado entre el poliéster y el polímero que contiene cloruro de vinilo, son los que contienen grupos peróxido de butilo terciario. Los compuestos ilustrativos son peróxido de butilo diterciario, perbenzoato de butilo

15 terciario, diperftalato de butilo diterciario, 2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario y 2,5-dimetil hexino peróxido de 2,5-butilo diterciario. Es interesante el hecho de que los derivados de peróxido de isobutilo no efectúan mejoras en las composiciones de esta invención.

20 El hidropéroxido de butilo terciario no es eficaz debido a que se volatiliza a las temperaturas de tratamiento. La cantidad de peróxido que puede ser utilizada está comprendida entre aproximadamente 0,02 a 1%, basado en el peso del polímero de vinilo. Las cantidades en exceso de 1%

25 originan burbujas en el artículo acabado.

30 Se ha descubierto también que la adición de ciertos materiales finamente divididos, que son insolubles pero fácilmente dispersables en poli(cloruro de vinilo) fundido, tienden a favorecer la reacción de injertado y la mejora de las propiedades físicas que resultan de este in-



5 jertado, No se conoce el mecanismo por el que actúan estos materiales, pero se cree que tienen una afinidad para los grupos $-C \begin{matrix} H \\ = \\ C \\ H \end{matrix}$ del polímero de vinilo que son adsorbidos sobre la superficie de estos materiales y localizados para reacción íntima con el poliéster. Se pueden obtener muchas de las propiedades convenientes sin necesidad de su adición, pero cuando se añaden al sistema de peróxido-polímero de cloruro de vinilo-poliéster, mejoran todas las propiedades. Estos materiales incluyen ciertas sales de plomo básicas, tales como fosfito de plomo básico, sulfato solicato de plomo básico, ftalato de plomo básico, dióxido de titanio, silicato cálcico, negro de humo y asbesto. Estos materiales pueden actuar también como cargas o estabilizadores, de tal manera que su contenido puede variar considerablemente. El margen eficaz es de aproximadamente 1 a 50% del peso total de la composición, preferiblemente, de 3 a 15%.

10 La invención se ilustra más mediante los siguientes ejemplos y tablas:

20 Ejemplo I

Se preparó un poliéster cargando los siguientes ingredientes en un matraz de tres bocas:



	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>	
	Acido pelargónico	221	1,4
	Acido adípico	570	3,9
	Acido fumárico	203	1,75
5	Neopentil-glicol	662	6,35
	Acido p-toluenosulfónico	0,99	-
	Tripolifosfato sódico	1,7	

Se fundieron juntos los ingredientes, se eliminó el aire ocluído, y se sometieron a un aumento gradual de temperatura y de vacío, partiendo desde la temperatura ambiente y 700 mm Hg, y alcanzando 220° C y 20 mm de Hg después de cuatro horas y media. Seguidamente, se continuó la reacción durante otra hora a 215-220° C y 20-25 mm Hg. Durante todo el período de la reacción se mantuvo una buena agitación y una capa protectora de nitrógeno. El matraz estaba equipado con un condensador de reflujo, para evitar que el ácido pelargónico sin reaccionar se separara por destilación durante la reacción. El agua producida en la reacción se fué eliminando a medida que se formaba. Se recogió un total de 238 g de destilado, que correspondían a 229 g de agua calculados teóricamente para una reacción completa de los ingredientes. El producto era un fluido oleoso, incoloro, que tenía un peso molecular medio teórico de 2039 y un promedio de 2,5 grupos fumarato por molécula.

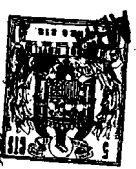
La eficacia de combinar químicamente el poliéster del Ejemplo I con el poli(cloruro de vinilo) se refleja en el Ejemplo II y Tabla I, en comparación con diversas composiciones modificadas.

Ejemplo II

Componente	(gramos)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Poliéster del ejemplo I	-	-	7	7	7	26	7	-	7	7	7	7
Opalon 630 (poli(cloruro de polivinilo) de bajo peso molecular)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ftalato de di-isodécilo	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Tribase E (Sulfato allicato de plomo básico)	26	26	19	19	19	-	19	19	19	19	19	19
Varox (2,5-dimetil-hexano-peróxido de 2,5-butilo terciario)	3	3	3	-	3	3	3	-	3	3	3	3
2,5-metil hexino peróxido de 2,5-butilo terciario	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-
Peróxido de butilo terciario	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Dipertalato de butilo terciario	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Perbenzoato de butilo terciario	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
Merk KCB (estabilizador de fosfito de zinc, cadmio y bario)	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Peróxido de dicumilo	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-
Dimetaacrilato de dietilén-glicol	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-

24

18





Se trataron todas las muestras en un mezclador de Banbury de tamaño pequeño (Plastógrafo de Brabender) a 160° C, hasta que no se observó ningún cambio más en el esfuerzo de rotación. (El "esfuerzo de rotación" se registra en el plastógrafo en unidades que van desde 0 hasta 2500, las cuales corresponden a viscosidades de la masa fundida muy bajas y muy altas). Las muestras fueron comprimidas subsiguientemente en planchas a 175° C, en una prensa calentada eléctricamente, a 2.100 kg/cm² durante cinco minutos, y se sacaron calientes del molde. Las planchas median 0,15 x 0,15 x 1,3 mm. Las propiedades físicas de las planchas se muestran en la Tabla I. (Los números de las planchas corresponden a las muestras numeradas del Ejemplo II).



	10	11	12
Lectura inicial tógrafo	1000	650	1100
Lectura final (tógrafo)	850	800	1700
Moldeabilidad (de molde)	buena 52	buena 50	buena 52
Dureza Shore D			
Propiedades a:			
Módulo de tr:	200,2	224	238
Alargamiento:	300	300	250
Propiedades a:			
Módulo de t:	5,18	7,28	8,4
Alargamiento:	200	220	200
Color inicial	blanco desvaído	blanco desvaído	blanco desvaído
Color después días a 121° C	blanco desvaído	tostado	tostado
Resistividad e ohmios-cm a 2	2×10^{13}	-	1×10^{14}
% de extracción 15 horas a 95	3	2	2

281717



10

5

10

15

20

25

30

La Tabla I muestra claramente las mejoras de resistencia a la tracción y alargamiento a la temperatura ambiente, combinadas con un aumento de más del doble de la resistencia a 121° C, que derivan del uso de la combinación de esta invención. Es de advertir que si se utiliza poliéster, peróxido y poli(cloruro de vinilo) en combinación con un estabilizador soluble (plancha 4), existe una mejora considerable en las propiedades a la temperatura ambiente, incluyendo la resistencia al aceite, pero es menor la mejora de la resistencia a la tracción a temperatura elevada.

Se observará también que la sustitución del peróxido de butilo terciario (plancha 7) por el peróxido de dicumilo, conduce a una moldeabilidad escasa (ondulaciones desiguales en la probeta moldeada), que pone en evidencia la reticulación incipiente. El peróxido conduce también a una estabilidad al calor más pobre.

La sustitución del poliéster fumarato de esta invención por un dimetacrilato (plancha 8), conduce a una escasa estabilidad al calor, a una escasa compatibilidad, y a unas propiedades eléctricas más pobres.

Se observa además que el uso del peróxido solo (plancha 2) proporciona un mayor oscurecimiento del poli(cloruro de vinilo) por envejecimiento, mientras que el peróxido más el poliéster (plancha 5) conduce a una mejora con respecto al poliéster más el poli(cloruro de vinilo) solos (plancha 3).

Las planchas 9 a 12, que muestran el uso de diversos peróxidos de butilo terciario, se incluyen para fines de comparación.

28717



Finalmente, la resistencia eléctrica de la combinación de peróxido-poli(cloruro de vinilo)-poliéster (plancha 5) aumenta más del triple sobre la de las muestras de control 1,2 y 3, hasta igualar el valor para el poli(cloruro de vinilo) rígido, aunque el producto permanece flexible.

Ejemplo III

		<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
10	Acido pelargónico	1882	11,9
	Anhidrido maleico	1442	14,7
	Acido adípico	701	4,8
	Dietilén-glicol	2705	25,5
	Acido p-toluenosulfónico	4,0	-
15	Tripolifosfato sódico	6,7	-

Se polimerizaron los ingredientes siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que el período de reacción total cubrió 7 horas en vez de 5 1/2 horas. Después de completada la reacción, se recogió un total de 648 gramos de destilado, frente a una cantidad teórica de 652 gramos de agua para una reacción completa. El poliéster resultante era un líquido oleoso de color ámbar, que tenía un peso molecular teórico de 1020, y un promedio de 2,5 grupos maleato por molécula.

Ejemplo III a

Este ejemplo muestra la preparación de un ácido monocarboxílico, que es también una amida substituída, y que es adecuado como interruptor del crecimiento de la ca-



dena de poliéster si se utiliza un exceso de glicol para preparar el poliéster. Además, el grupo amido aumenta la polaridad del poliéster, mejorando su compatibilidad con el poli(cloruro de vinilo).

15

Operación 1

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
Di-n-butilamina	3382	26,18
Acido adípico	3728	25,52
10 Acido p-toluenosulfónico	3,7	-
Tripolifosfato sódico	7,1	-

15

Se cargaron ácido adípico, ácido p-toluenosulfónico y tripolifosfato sódico, en una matraz de tres bocas, añadiéndose después la amina, muy lentamente, a lo largo de un período de 5 horas, durante cuyo tiempo se aumentó la temperatura hasta 210° C. Seguidamente, se mantuvo la temperatura a 210° C durante 2 horas. La adición lenta tenía la finalidad de reducir al mínimo la reacción de los

20

dos grupos carboxílicos del ácido adípico con la amina. Durante todo el período de reacción se mantuvo una capa protectora de nitrógeno. Después de completada la reacción, se recogieron 498 ml de destilado, frente a 471 ml teóricos. El producto fué un flúido de baja viscosidad, de color ámbar, que era esencialmente mono(di-N-butilo) adipamida.

25.

281717

30



Operacion 2

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
Mono-(di-N-butil) adipamida de la operaci3n 1	2.624	10,2
5 Acido adípico	1.286	8,8
Anhidrido maleico	755	7,7
Dietilén-glicol	2.292	21,6
Acido p-toluenosulf3nico	4,7	-
Tripolifosfato s3dico	4,3	-

10 Se polimerizaron los ingredientes de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I. La cantidad te3rica de destilado fu3 de 639 ml, recogu3ndose 634 ml. El poli3s-
ter resultante fu3 un fluído parduzco, de viscosidad me-
dia, que tenia un peso molecular medio de aproximadamente
15 1200, y 2,5 grupos maleato por mol3cula.

Ejemplo IV

20 Se mezclaron los siguientes componentes como seis productos t3picos para baldosas. Los componentes de cada muestra fueron mezclados en una amasadora caliente a 150°C, y prensados seguidamente en moldes a 175° C, durante 5 minutos, a una presi3n de 2100 kilos/cm². Las placas resul-
tantes eran de 0,3 cm de espesor y medían 23 por 23 cm.

281717

Número de la muestra

	1	2	3	4	5	6
Opalon 630	200	200	200	200	200	200
Ftalato de fenilbutilo	72	48	48	72	48	30
Poliéster del Ejemplo I	-	-	24	-	24	-
Poliéster del Ejemplo III	-	24	-	-	-	-
Poliéster del Ejemplo IIIa	-	-	-	-	-	36
2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario	-	1	1	-	1	1
Carbonato de calcio molido con agua	240	240	240	-	-	240
Arcilla	120	120	120	-	-	120
Dióxido de titanio	10	10	10	-	-	10
Estabilizador de zinc-cadmio-bario	8	8	8	4	4	8
Cera de parafina refinada, de alto punto de fusión	1	1	1	1	1	1
Aceite de soja epoxidado	10	10	10	5	5	10

Las propiedades de los productos moldeados del Ejemplo IV, se indican en la Tabla II.

3450



281717

Tabla II

Múmero de la muestra

	1	2	3	4	5	6
Color	tostado claro	blanco	blanco	blanco incoloro	blanco desvaído	
Dureza Shore D	65	70	70	65	65	65
Anchura del rayado, mm.	0,7	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4
Pérdida por abrasión, mg	530	530	490	-	-	520
Variación dimensional, cm/metro	0,42	0	0	-	-	0,17
1/2 hora a 120° C	0,6	0	0	0,25	0	-
Efecto del cigarrillo ardiendo	mancha pardo oscuro	mancha pardo claro	mancha tostada	hoyo ennegrecido	mancha muy ligera	mancha pardo claro
Colorante rojo en queroseno (lavado después con agua jabonosa)	mancha roja	mancha rojo claro	mancha muy ligera	mancha roja	mancha muy ligera	mancha muy ligera

1
2
1

281717





Los datos muestran el efecto de la inclusión de proporciones pequeñas del sistema de injertado sobre las propiedades importantes de las baldosas. Se observa que todas las propiedades han sido mejoradas significativamente, con excepción de la resistencia a la abrasión. El poliéster del Ejemplo I parece ser superior al de los Ejemplos III y IIIa.

Ejemplo V

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
Acido pelargónico	427	2,70
Acido fumárico	208	1,79
Acido adípico	386	2,64
Dietilén-glicol	613	5,78
Acido p-toluenosulfónico	1,0	-
Tripoli-fosfato sódico	1,6	-

Los ingredientes se hicieron reaccionar de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo I. Se recogió un total de 205 gramos de destilado, frente a una cantidad teórica de 208 gramos de agua para una reacción completa. El producto era un aceite de viscosidad baja, de color ámbar, que tenía un peso molecular teórico de 1036 y un promedio de 1,25 grupos fumarato por molécula.

281717



Ejemplo VI

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
Acido pelargónico	411	2,6
5 Acido fumárico	377	3,25
Acido adípico	253	1,05
Neopentil glicol	584	5,6
Acido p-toluenosulfónico	0,94	-
Tripolifosfato sódico	1,53	-

10 La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo I. De una cantidad teórica de 202 gramos de agua para una reacción completa, se recogieron 208 gramos de destilado. El producto era un flúido
15 incoloro, oleoso, que tenía un peso molecular teórico de 1015 y un promedio de 2,5 grupos fumarato por molécula.

Ejemplo VII

20 Se mezclaron los siguientes compuestos como plásticos, mediante la simple agitación de los ingredientes juntos, a vacío, a la temperatura ambiente, durante media hora.

2817

Número de la muestra

	1	2	3	4
Poliéster del "jemplo III"	-	20	-	-
Poliéster del "jemplo V"	-	-	20	-
Poliéster del "jemplo VI"	-	-	-	20
Opalon 440	100	100	100	100
Ftalato de dioctilo	40	40	40	40
2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario	-	0,5	0,5	0,5
Viscosidad del plastisol, cp. a 25° C	12.000	16.000	15.000	20.000
Reciente	32.000	32.000	20.000	20.000
Después de 3 semanas				

Poliéster del "jemplo III"

Poliéster del "jemplo V"

Poliéster del "jemplo VI"

Opalon 440

Ftalato de dioctilo

2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario

Viscosidad del plastisol, cp. a 25° C

Reciente

Después de 3 semanas

281717



18 A

Ejemplo VII (continuación)

Número de la muestra			
1	2	3	4

Efecto del calentamiento de los plastisoles durante 5 minutos a 180°C.

Color

ligeramente ambarino	ambarino lechoso	ligeramente ambarino y ligeramente lechoso	incoloro
-------------------------	---------------------	---	----------

Adherencia al acero, kilos/cm

0

0,18

0,18

1,4

Dureza Shore A

30

82

82

82

Resistencia a la tracción, kg/cm²

147

224

196

224

Resistencia al desgarrar, kilos/cm
de anchura

196

213,5

256

Temperatura de distorsión por calor
(100% de alargamiento/ 2,0 kilos/cm²
de peso)

1150.

1430.

28717





El ejemplo precedente muestra que la adición de los poliésteres, a pesar de sus grandes viscosidades, actúa estabilizando la viscosidad de los plastisoles de poli(cloruro de vinilo) plastificados con ftalato de dicotilo para superar esta desventaja. Se observa que los poliésteres aumentan la resistencia al desgarre, lo cual es una característica muy importante para los plásticos de cloruro de vinilo. También se observa que el poliéster del Ejemplo VI, se distingue por el hecho de que proporciona adherencia con metal, mientras que los otros no la proporcionan.

Ejemplo VIIa

Este Ejemplo muestra el empleo de un alcohol para terminar el crecimiento de la cadena de poliéster.

	<u>Gramos</u>	<u>Moles</u>
Alcohol bencílico	151	1,40
Acido fumárico	203	1,75
Acido adípico	701	4,80
Neopentil glicol	610	5,85
Acido p-toluenosulfónico	0,9	-
Tripolifosfato sódico	1,7	-

Los componentes se hicieron reaccionar de acuerdo con la descripción del Ejemplo I. Se recogió un total de 260 ml de destilado, en comparación con una cantidad teórica de 236 ml de agua para una reacción completa. El poliéster resultante era un líquido incoloro, transparente, viscoso, que tenía un peso molecular teórico de 2040 y 2,5 grupos fumarato por molécula.

281717



Ejemplo VIII

5 Las siguientes fórmulas para aislamiento eléctrico, se compusieron en una amasadora caliente a 150° C, se cortaron en placas, y se moldearon en planchas de 1,3 mm, a 175° C, durante 5 minutos, a una presión de 2100 kilos/cm². Algunas de las hojas amasadas se cortaron en trozos y se sometieron a extrusión a 150° C y 177° C para obtener varillas de 0,3 cm.

281717

Tabla III

Número de la muestra

	1	2	3	4	5
Propiedades a 25° C					
Resistencia a la tracción, kilos/cm ²	140	175	168	168	196
Alargamiento, %	250	360	300	360	330
Módulo de tracción al 10% de alargamiento, kilos/cm ²	126	105	140	56	147
Propiedades a 115° C					
Resistencia a la tracción, kilos/cm ²	6,3	9,45	8,4	6,72	9,1
Alargamiento, %	200	290	250	210	250
Módulo de tracción al 10% de alargamiento, kilos/cm ²	7	9,1	8,4	7	9,8
Propiedades a 25° C después de 7 días de tratamiento a 115° C					
Resistencia a la tracción, kilos/cm ²	119	-	189	-	-
Alargamiento, %	100	-	230	-	-
Dureza Shore A	42,5	-	77	-	-



Tabla III (continuación)

		Número de la muestra				
		1	2	3	4	5
Color		blanco	blanco	crema	blanco	blanco
Inicial a 25° C		pardo oscuro	tostado	pardo claro	tostado	crema
Después de 7 días de tratamiento a 115° C		6x10 ¹²	2x10 ¹⁴	2x10 ¹³	1x10 ¹⁴	1x10 ¹⁴
Resistividad específica, ohmic-cm a 25° C		5	2	2	2	-
Extracción por aceite, %		-20° C.	-20° C.	-20° C	-20° C.	-
Temperatura de Clash-Berg		buena	buena	-	-	-
Capacidad de extrusión a 150° C		escasa	buena	-	-	-
a 175° C		3,1	3,1	7,8	-	-
Absorción de agua, 5 días a 90° C, mg/cm ²						



28-717



Los datos de la Tabla III muestran la mejora de las propiedades de tracción y alargamiento, tanto a la temperatura ambiente como a 115° C, cuyas condiciones podrían encontrarse en muchas aplicaciones eléctricas. Además, la conservación de las propiedades físicas después de un envejecimiento por calor (comparar la muestra 3 con la muestra 1) es de principal importancia en este campo. Estas mejoras se han conseguido sin sacrificar las propiedades a baja temperatura, como se refleja por la temperatura de Clash-Berg, donde la rigidez a la torsión alcanza un valor arbitrario de "rigidez".

Además, los datos de la muestra 3 (Ejemplo VIII) muestran que cuando se substituye el neopentilglicol por el dietilenglicol, el color es crema en vez de blanco, y la absorción de agua ha aumentado más de dos veces. Lo mismo es cierto para el propilén-glicol. El neopentil glicol parece ser específico para dar un color blanco puro en estos sistemas y mantener una baja absorción de agua.

Ejemplo IX

Este Ejemplo muestra el efecto del injertado y sus ventajas consiguientes:

	Muestra número		
	1	2	3
	(gramos)		
Ftalato de dioctilo	-	-	100
Opalón 440	100	-	100
Poliéster del Ejemplo I	100	100	-
2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo terciario	0,3	0,3	0,3

2017



Las muestras se extendieron hasta un espesor de 1,3 mm sobre una lámina de Teflon y se hicieron reaccionar en una estufa durante 5 minutos a 180° C. Los resultados fueron los siguientes:

	Número de la muestra		
	1	2	3
Forma física	hoja flexible y tenaz	gel débil	hoja flexible y tenaz
% soluble en ciclohexanona	74	19	100
% soluble en tolueno	25	19	50
% de poli(cloruro de vinilo) en la porción insoluble en ciclohexanona	60	0	0

Las formulaciones arriba indicadas fueron diseñadas a propósito para obtener una fracción de gel insoluble y separar los productos que no habían reaccionado de los que habían reaccionado. Los resultados muestran que estos poliésteres por sí mismos, se reticularán con los peróxidos, proporcionando una baja extracción por disolventes. Cuando se añade poli(cloruro de vinilo), aumenta de 19 a 50 (muestra 1) el porcentaje del poliéster insoluble en tolueno (que no disuelve el poli(cloruro de vinilo)), pero el porcentaje soluble en ciclohexanona (que disuelve el poli(cloruro de vinilo)) aumenta de 19 a 90. En otras palabras, una gran parte del poliéster debe estar químicamente unido al poli(cloruro de vinilo), más bien que polimerizado consigo mismo. El poliéster adquiere entonces las características de solubilidad del poli(cloruro de vinilo) polimerizándose el resto, pero no hasta el punto de llegar a ser insoluble en tolueno.



En el Ejemplo X, se muestra otra realización de esta invención.

Ejemplo X

5

		Número de la muestra		
		1	2	3
			(gramos)	
	ftalato de diisodécilo	40	-	-
	Poliéster del Ejemplo V	14	14	14
10	Opalon 630	100	-	-
	Sulfato silicato de plomo básico	6	-	6
	2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario	0,2	0,2	0,2

15

Se hizo reaccionar cada una de las muestras del Ejemplo X, durante 20 minutos, a 160° C. Los resultados se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV

20

		Número de la muestra		
		1	2	3
	Forma física del producto	sólido	líquido	líquido
		tenaz		
	% soluble en ciclohexanona	100	100	100
25	% soluble en tolueno	25	100	100
	% de poliéster insoluble en tolueno	100	0	0

30

La tabla muestra claramente que en condiciones idénticas de catalizador y calor, en estas proporciones, sustancialmente todo el poliéster se vuelve insoluble en

28177



001717 18

tolueno (es decir, unido al poli(cloruro de vinilo)) en presencia de poli(cloruro de vinilo, pero permanece sin reaccionar cuando está solo. Las temperaturas más elevadas y los contenidos de peróxido aumentados, producirían una reacción del poliéster solo. En otras palabras, la reacción de injertado es independiente de la homopolimerización del poliéster.

Ejemplo XI

Los siguientes experimentos muestran la utilidad de los poliésteres en las formulaciones de poli(cloruro de vinilo) rígido:

		Número de la muestra			
		1	2	3	4
		(gramos)			
15	Opalon 630	50	50	-	-
	Vynylite VYNV-5 (copolímero de 97% de cloruro de vinilo-3% de acetato de vinilo)	-	-	50	50
20	Sulfato de silicato de plomo básico	3	3	3	3
	2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo dterciario	-	0,1	-	0,1
	Poliéster del Ejemplo I	-	10	-	10

En la tabla V se muestran las propiedades de cada muestra, después de un mezclado completo a 160° C:

Tabla V

Muestra número

	1	2	3	4
Lectura inicial del plastógrafo	2.000	1.500	1.500	1.200
Lectura final del plastógrafo	2.000	2.500+	1.500	2.500+
Dureza shore J	82	82	82	82
Resistencia a la tracción a 115°C, kg/cm ²	25,2	24,5	-	-
Módulo de tracción a 115°C, kg/cm ²	24,5	28	-	-
Efecto del calentamiento durante 10 días a 115°C	pardo claro	tostado	pardo claro	blanco desvaído



281717



Los datos demuestran que en estas formulaciones particulares, el copolímero parece ser más eficazmente estabilizado por el poliéster, que el homopolímero.

Ejemplo XII

Este ejemplo muestra el efecto de aditivos inorgánicos sobre la reacción de injertado y sobre las propiedades del poli(cloruro de vinilo).

	Número de la muestra		
	1	2	3
	(gramos)		
Poliéster del Ejemplo I	14	14	14
Opalon 630	100	100	100
Ftalato de diisodecilo	40	40	40
Estearato de plomo (soluble)	-	7	7
Sulfato silicato de plomo básico (insoluble)	7	-	0
2,5-dimetil hexano peróxido de 2,5-butilo diterciario	0,23	0,23	-

En la Tabla VI se muestran las propiedades de cada muestra del Ejemplo XII, después de un calentamiento a 160° C, durante 10 minutos.



281717

Tabla VI

Número de la muestra

	1	2	3
5 Lectura final del plastógrafo	1.600	1.100	1.000
Dureza Shore D	46	42	39
Resistencia a la tracción a 25° C, kg/cm ²	224	224	196
Resistencia a la tracción a 115° C, kg/cm ²	9,1	4,9	4,9
10 Viscosidad específica del poli(cloruro de vinilo) (1)	0,55	0,40	0,38
Porcentaje de poliéster no injertado (2)	0	35	100

15 (1) Viscosidad específica = $\frac{\text{Viscosidad de la solución}}{\text{Viscosidad del disolvente}} - 1,$

para una solución al 0,4% en ciclohexanona.

20 (2) El polímero injertado se separó mediante fraccionamiento de la solución de ciclohexanona por adición de etanol, y se analizaron las fracciones sucesivas para determinar la relación de poli(cloruro de vinilo)/poliéster.

25 La Tabla muestra que el producto es un polímero injertado soluble, el cual, en el caso de la muestra 1, contiene todo el poliéster unido químicamente al poli(cloruro de vinilo). Sin embargo, si no se utilizan sulfato silicato de plomo básico (u otro aditivo específico insoluble, pero fácilmente dispersable), solamente se injerta el 65% del poliéster. Esto mejora las propiedades a la

30 temperatura ambiente, pero no las propiedades a 115° C. Se

281717



5 supone que el aumento de viscosidad específica es debido al peso molecular añadido de la cadena injertada, más a la posibilidad de crecimiento de dos cadenas injertadas que se combinan para doblar el peso molecular del poli (cloruro de vinilo).

10 En la composición se pueden variar las proporciones de poliéster no saturado, peróxido y polímero que contiene cloruro de vinilo, dependiendo del tipo de tratamiento y del empleo final a que serán destinadas las composiciones. En general, el poliéster puede constituir entre aproximadamente un 3% y un 10%, basado en el peso del polímero de vinilo; y el contenido en peróxido puede estar entre 0,02 y 1%, basado en el peso del polímero de vinilo. Estas composiciones pueden modificarse más por la
15 inclusión de aditivos, tales como cargas, estabilizadores, agentes colorantes y plastificantes para polímeros de cloruro de vinilo, tales como ftalato de dioctilo, ftalato de fenil butilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dicapri-
20 lo, ftalato de diisodécilo, azolato de dioctilo, adipato de dioctilo, etc.

El injertado del poliéster y del polímero de cloruro de vinilo, puede ser realizado en presencia del peróxido, a temperaturas comprendidas entre unos 100° C y 200° C, durante 2 a 30 minutos.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de Octubre de 1961, bajo el número 148.713, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

281717

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

10 1º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliesteres insaturados adecuados para combinarse químicamente con polímeros de cloruro de vinilo derivados por condensación de un glicol y una mezcla de ácidos carboxílico, caracterizadas porque dichos reactivos se condensan en tales proporciones que se produce un poliéster que está en esencia por completo desprovisto de grupos terminales carboxilo e hidroxilo, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de entre 300 a 4000 aproximadamente y conteniendo 15 entre aproximadamente 1 a 5 grupos de buteno diotato por molécula, estando dichos grupos de buteno dicato seleccionados de la clase consistente en maleato, fumarato, y mezclas de los mismos.

20 2º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliesteres insaturados adecuados para combinarse químicamente con polímeros de cloruro de vinilo derivados por condensación de (a) un glicol alifático saturado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, (b) un ácido dicarboxílico elegido del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con 4 a 10 átomos de carbono, ácido ftálico y anhídrido ftálico, (c) un compuesto para terminar el crecimiento de la cadena de poliéster seleccionado del grupo consistente en ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohidroxilados, (d) un ácido buteno dioc elegido del gru-

25

30

281717



18 1944
5 po consistente en ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y mezclas de los mismos, caracterizadas porque cuando se procede a la condensación de dichos reactivos (a), (b), (c) y (d), dichos reactivos están presentes en tales proporciones que se produce un poliéster que está desprovisto en esencia por completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de entre 300 y 4000 aproximadamente y conteniendo entre aproximadamente 1 y 5 grupos buteno dicato por molécula.

10 3º.- Mejoras según el punto 2, caracterizadas por que se usa un exceso de glicol y se añade un ácido monocarboxílico en cantidad suficiente para que reaccione con la cantidad en exceso de glicol para terminar el crecimiento de la cadena de poliéster.

15 4º.- Mejoras según el punto 3, caracterizadas porque el glicol es neopentil glicol y el ácido monocarboxílico es ácido pelargónico.

20 5º.- Mejoras según el punto 2, caracterizadas porque se usa un exceso de ácido dicarboxílico y se añade un monohidroxi alcohol en cantidad suficiente para que reaccione con el exceso de ácido para terminar el crecimiento de la cadena de poliéster.

6º.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque el ácido dicarboxílico es ácido adípico y el monohidroxi alcohol es alcohol bencílico.

25 7º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliésteres insaturados adecuados para combinar con polímeros de cloruro de vinilo derivados por condensación de ácido adípico, ácido fumárico, una cantidad en exceso de neopentil glicol y ácido pelargónico en cantidad suficiente para que reaccione
30 con el glicol en exceso, caracterizadas porque se condensan

201717



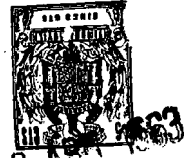
los componentes de la reacción y el poliéster resultante está
suficientemente desprovisto por completo de grupos terminales
carboxilo e hidroxilo y tiene un peso molecular medio de entre
1.015 y 2.040 aproximadamente y contiene entre aproximadamente
5 1 y 2,5 grupos fumarato por molécula.

8ª.- Mejoras introducidas en la preparación de polies-
teres insaturados adecuados para combinarse con polímeros de
cloruro de vinilo derivados por condensación de ácido adípico,
anhidrido maléico, una cantidad en exceso de glicol dietilénico,
10 co, y ácido pelargónico en cantidad suficiente para que reac-
ciones con el glicol en exceso, caracterizadas porque se con-
densan los componentes de la reacción y el poliéster resultan-
te está sustancialmente desprovisto por completo de grupos
terminales carboxilo e hidroxilo y tiene un peso molecular
15 medio de 1.020 y contiene 2,5 grupos maleato por molécula,
aproximadamente.

9ª.- Mejoras introducidas en la preparación de polieste-
res insaturados adecuados para combinarse con polímeros de clo-
ruro de vinilo, derivados por condensación de ácido adípico,
20 una cantidad en exceso de glicol dietilénico, ácido fumárico,
y ácido pelargónico en cantidad suficiente para que reaccione
con el glicol en exceso, caracterizadas porque se condensan
los componentes de la reacción y el poliéster resultante es-
tá sustancialmente desprovisto por completo de grupos termi-
25 nales carboxilo e hidroxilo y tiene un peso molecular medio
de 1.035, conteniendo aproximadamente 1,25 grupos fumarato
por molécula.

10ª.- Mejoras introducidas en la preparación de polies-
teres insaturados adecuados para combinarse con polímeros de
30 cloruro de vinilo que están desprovistos sustancialmente por
completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo derivados

281117



por condensación de 6,35 moles de neopentil glicol, 03,9 moles de ácido adítico, 1,4 moles de ácido pelargónico y 1,75 moles de ácido fumárico, caracterizadas porque se condensan los componentes de la reacción y dicho poliéster resultante
5 tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2.040 y contiene aproximadamente 2,5 grupos fumarato por molécula.

11º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliésteres insaturados adecuados para combinarse con polímeros de cloruro de vinilo que están desprovistos sustancialmente por completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo, derivados por condensación de 5,6 moles de neopentil glicol, 1,05 moles de ácido adítico, 2,6 moles de ácido pelargónico y 3,25 moles de ácido fumárico, caracterizadas porque se condensan los componentes de la reacción y dicho
10 poliéster resultante tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.015, conteniendo aproximadamente 2,5 grupos fumarato por molécula.

12º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliésteres insaturados, adecuados para combinarse con polímeros de cloruro de vinilo que están desprovistos sustancialmente por completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo, derivados por condensación de 25,5 moles de glicol dietilénico, 4,8 moles de ácido adípico, 11,9 moles de ácido pelargónico, y 14,1 moles de anhídrido maléico, caracterizadas porque se condensan los componentes de la reacción y dicho poliéster resultante tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.020, conteniendo unos 2,5 grupos maleato por molécula.
20
25

13º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliésteres insaturados, adecuados para combinarse con polímeros
30

281717



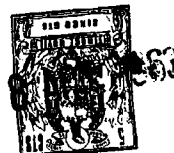
5 de cloruro de vinilo que están desprovistos sustancialmente por completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo, derivados por condensación de 5,78 moles de glicol de dietilénico, 2,64 moles de ácido adípico, 2,7 moles de ácido pelar-
gónico y 1,79 moles de ácido fumárico, caracterizadas porque se condensan los componentes de la reacción y dicho polies-
ter resultante tiene un peso molecular medio de aproximada-
mente 1.035 y contiene 1,25 grupos fumarato por molécula
aproximadamente.

10 14^a.— Mejoras introducidas en la preparación de polie-
teres insaturados adecuados para combinarse con polímeros de
cloruro de vinilo que están desprovistos sustancialmente por
completo de grupos terminales carboxilo e hidroxilo derivados
por condensación de 1,4 moles de alcohol bencílico, 1,75 moles
15 de ácido fumárico, 4,8 moles de ácido adípico y 5,85 moles de
neopentil glicol, caracterizadas porque se condensan los com-
ponentes de la reacción y dicho poliéster resultante tiene un
peso molecular medio de 2.040 aproximadamente, conteniendo
unos 2,5 grupos fumarato por molécula.

20 15^a.— Mejoras introducidas en la preparación de compo-
siciones, caracterizadas porque se condensa un polímero de
vinilo seleccionado del grupo consistente en poli(cloruro de
vinilo) y cloruro de vinilo copolimerizado con otro polimeri-
zable, 3% a 100% del poliéster del punto 1 referido al peso
25 del polímero de vinilo, y 0,02 a 1% en peso de peróxido de
butilo terciario referido al peso del polímero de vinilo.

30 16^a.— Mejoras introducidas en la preparación de compo-
siciones, caracterizadas porque se condensa un polímero de
vinilo elegido del grupo consistente en poli(cloruro de vini-
lo) y cloruro de vinilo copolimerizado con otro monómero poli-

281717



merizable, 3% a 100% del poliéster del punto 1 referido al peso del polímero de vinilo, y 0,02% a 1% referido al peso del polímero de vinilo de un peróxido elegido del grupo consistente en peróxido de dibutilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, diperftalato de dibutilo terciario, peróxido de 2,5 dibutilo terciario-2,5 -dimetil hexano y peróxido de 2,5 dibutilo terciario-2,5-dimetil hexino.

17º.- Mejoras según el punto 16, caracterizadas porque se condensa un polímero de vinilo que es poli(cloruro de vinilo).

18º.- Mejoras según el punto 16, caracterizadas porque se condensa un polímero de vinilo que es un copolímero consistente en 85% a 97% de cloruro de vinilo y 15% a 3% de acetato de vinilo.

19º.- Mejoras según el punto 16, según las cuales las composiciones se modifican por la adición de un material finamente dividido insoluble pero dispersable, elegido del grupo consistente en sales básicas de plomo, bióxido de titanio, negro de humo, silicato cálcico y amianto, estando presente dicho material en cantidades que fluctúan entre 1 a 50% referidas al peso de la composición total.

20º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones, caracterizadas porque se condensa poli(cloruro de vinilo), 10% a 50% del poliéster del punto 10 y 0,02% a 1% de un peróxido elegido del grupo que consiste en peróxido de dibutilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, diperftalato de dibutilo terciario, peróxido de 2,5 dibutilo terciario-2,5-dimetil hexano, peróxido de 2,5 dibutilo terciario-2,5-dimetil hexino, estando referidas las

281717



cantidades de dicho poliéster y dicho peróxido al peso del poli(cloruro de vinilo).

5 21ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones, caracterizadas porque se condensa poli(cloruro de vinilo), 14% del poliéster del punto 10, 02% de peróxido de 2,5 dibutilo terciario-2,5-dimetil hexano, 6% de sulfato y silicato básico de plomo, 38% de un plastificante, estando las cantidades de dicho poliéster, dicho peróxido, dicho compuesto de plomo y dicho plastificante, referidas
10 al peso del poli(cloruro de vinilo).

22ª.- Mejoras introducidas en la preparación de poliesteres.

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

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

Madrid, 18 ABR. 1963

P. A.

Alfonso de Elizaga

1963

LG. do