

324635



Case 6153

324635

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MEZCLA DE POLIMEROS" a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en NEW YORK, USA. 277 Park Avenue.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla uniforme de un polímero que contiene cloruro de vinilo y un poliéster-uretano, que se caracteriza por laminarse entre rodillos caldeados a temperatura de 107-165°C un poliéster-uretano lineal termoplástico,
5. agregarse de 5 a 80 partes en peso de un polímero que contiene cloruro de vinilo (por cada 100 partes de poliéster-uretano) y proseguirse la operación de malaxación hasta que se obtiene una mezcla uniforme de los polímeros.
10. El poliéster-uretano se obtiene a partir de: (a)



5. poliésteres con terminación hidroxílica de ácidos bibásicos alifáticos saturados, de 2 a 8 átomos de carbono, y de glicoles de 2 a 8 átomos de carbono; y (b) glicoles libres, en proporción de 1 a 25 moles (calculado respecto a los poliésteres de terminación hidroxílica). Se añade diisocianato aromático en cantidad suficiente para que reaccione con el hidrógeno activo de la mezcla de poliéster y glicol libre.

10. La proporción de polímero provisto de cloruro de vinilo puede variar entre 5 y 80 partes en peso de la mezcla, mientras que la proporción de poliéster-uretano puede variar entre 95 y 20 partes en peso.

15. Todas las mezclas poliméricas de la gama que aquí se ha citado son solubles en gamma-butirolactona, tetrahydrofurano o dimetilformamida, de modo que a partir de una solución pueden depositarse películas duras que resisten a la abrasión. A título de variante, las mezclas poliméricas pueden formarse en hojas o en rollos; asimismo, pueden mezclarse en una mezcladora mecánica, como por ejemplo una mezcladora Banbury, o en aparatos de Werner-Pfleiderer, para proceder luego a su elaboración en cualquier forma que se desee.

25. Otra característica notable de las mezclas poliméricas de este invento consiste en la ausencia de trasudación o separación de los polímeros y, por consiguiente, en que las mezclas conserven gran resistencia a la tracción, excelente resistencia a la abrasión y gran dureza durante tiempos prolongados, así como muy buena flexibilidad a tem-



peraturas bajas, inferiores a -40°C .

5. En el intervalo de 95 a 90 partes en peso de poliéster-uretanos y 5 a 10 partes en peso de un polímero que contenga una cantidad predominante de cloruro de vinilo polimerizado, se produce un manifiesto efecto de refuerzo, dado que las resistencias a la tracción son superiores a las del poliéster-uretano solo.

10. Si la proporción de polímero provisto de cloruro de vinilo aumenta hasta el 80% en peso, la resistencia de la mezcla a la tracción decae ligeramente, pero se nivela a un valor del orden de 280 kg/cm^2 , mientras que la dureza, los valores de arrancamiento de Graves y las temperaturas de derrumbamiento en el horno aumentan. Por lo tanto, se pueden preparar mezclas de polímeros con gran variedad de propiedades deseables.
- 15.

20. Los poliéster-uretanos se preparan haciendo reaccionar una mezcla de: (A) 0,1 a 2,1 moles de un diol alifático saturado, de 2 a 8 átomos de carbono, con (B) 1 mol de un poliéster lineal con terminación hidroxílica de un ácido dicarboxílico alifático saturado, provisto de 2 a 8 átomos de carbono y con un peso molecular de 600-1200 aproximadamente (índice de ácido inferior a 10) y (C) diisocianato aromático en cantidad suficiente para reaccionar con el hidrógeno activo, a la vez, del diol y del poliéster de terminación hidroxílica.
25. De este modo, el poliéster-uretano obtenido es un polímero termoplástico lineal duro, que tiene alta resistencia a la tracción, tal como no se encuentra

324635



normalmente más que en los elastómeros reticulados.

En concepto de ácidos dicarboxílicos que pueden utilizarse para preparar los poliésteres entran en cuenta, por ejemplo, los ácidos oxálicos, succínicos, glutáricos, adípicos, pimélicos y subéricos.

5.

La fórmula genérica para los ácidos es $R(\text{COOH})_2$, donde R representa un grupo de hidrocarburo alifático saturado, de 1 a 6 átomos de carbono. Este grupo puede ser de cadena recta o ramificada.

10.

En concepto de dioles que pueden utilizarse para preparar el poliéster o que pueden agregarse en forma de dioles libres a la mezcla reaccional, entran en consideración, por ejemplo, el etilenglicol, el propilenglicol, el propan-
diol-1,3, el butandiol-1,3, el butandiol-1,4, el pentan-
diol-1,5, el pentandiol-1,4, el pentandiol-1,3 y el pen-
tandiol-2,3, así como los diversos dioles de hexano, de
heptano y de octano. La fórmula genérica para los dioles es
 $R(\text{OH})_2$, en la que R es un grupo de hidrocarburo alifático
saturado, de 2 a 8 átomos de carbono, grupo que puede ser
de cadena recta o ramificada. De preferencia, para la pre-
paración del poliéster, lo mismo que como glicol libre en la
preparación del componente de poliéster-uretano de la mezcla
final, se emplean los glicoles de cadena recta.

15.

20.

25.

Los diisocianatos que pueden utilizarse son los diisocianatos aromáticos en los que el grupo de isocianato está fijado a un átomo de carbono cíclico. Como es natural,



- el diisocianato puede ser monocíclico o policíclico, fundido o no. El núcleo aromático puede contener substituyente no reactivos, como por ejemplo grupos alquílicos inferiores o átomos de halógeno de peso atómico de 18 a 36. Son diisocianatos típicos el diisocianato de metatolileno, el diisocianato de fenileno, el diisocianato de difenilo, el p,p'-diisocianato de difenilmetano, los derivados cíclicos clorados de estos últimos, los diisocianatos de ditolil-metano, los diisocianatos de difenil-dimetil-metano, el diisocianato de 1,5-naftaleno y el diisocianato de bencidina. Se pueden emplear mezclas de estos diisocianatos, así como dímeros o trímeros, a las que se transforma en monómeros a temperaturas que lleguen hasta 300°C, o aún complejos inestables de los diisocianatos.
- 5.
- 10.
15. Entre estos diisocianatos se emplean, de preferencia, los diisocianatos de difenilo y, en particular, el p,p'-diisocianato de difenilmetano, dado que puede obtenerse fácilmente y teniendo en cuenta las propiedades satisfactorias del poliuretano que lo contiene.
20. Para la preparación del poliéster-uretano, la temperatura de reacción puede variar entre la temperatura ambiente y 250-300°C aproximadamente. La temperatura de 130-175°C aproximadamente es de ordinario satisfactoria, porque permite obtener un buen producto en un período razonable.
25. En el curso de la preparación del poliéster-uretano, hay que evitar la exposición de los reactivos a ingredientes que contengan hidrógeno activo distintos de los que se



324635

añaden expresamente a la mezcla. Por lo tanto, hay que evitar la exposición al agua o al vapor, pues tienden a formar polímeros reticulados que no aportan las propiedades deseables que se buscan para la composición final.

5. Cuando se utilizan grandes cantidades de dioles (2,0-2,1 moles) respecto al poliéster de terminación hidroxílica, el poliéster-uretano suele ser más duro que el que se obtiene empleando relaciones molares iguales, y si no se emplea más que 0,1 mol aproximadamente del diol libre por mol de poliéster, el poliéster-uretano tiene la dureza intermedia mínima. Según este invento, es preferible emplear alrededor de 0,8 a 2 moles de diol libre por mol de poliéster; pero el intervalo útil de diol libre es de 0,1 a 2,1 moles por mol de poliéster. Sin embargo, en todos los casos la cantidad de diisocianato debe ser igual a la cantidad molar combinada del poliéster más el glicol libre.
- 10.
- 15.

20. Los polímeros que contienen cloruro de vinilo pueden ser homopolímeros de cloruro de vinilo obtenidos por las técnicas de emulsión, suspensión u otras que se conocen para la formación de un producto resinoso duro.

25. Se puedan emplear copolímeros de 75 a 95% de cloruro de vinilo y 5 a 25% de otro monómero monoolefínico copolimerizable con el cloruro de vinilo, o mezclas de estos copolímeros con copolímeros de cloruro de polivinilo. En concepto de monómeros de esta clase existan, por ejemplo, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de 2 a 18 átomos de carbono, que comprenden el acetato



- de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el pantoato de vinilo, el benzoato de vinilo y el estearato de vinilo, sin que haya que limitarse, sin embargo, a estos productos. Cabe emplear los ésteres del ácido acrílico o los
5. ésteres del ácido acrílico alfa-sustituído. Entre estos ésteres, cuentan los ésteres de los ácidos acrílico, meta-crílico, etacrílico o alfa-cloro-acrílico con alcoholes monohídricos alifáticos saturados, de 1 a unos 10 átomos de carbono. Entran en consideración, por ejemplo, los acri-
10. latos o metacrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, butilo terciario, 2 -etil-hexilo, etc. Como otros compuestos que se copolimerizan con el cloruro de vinilo cabe citar el cloruro de vinilideno, la vinilpirrolidona, el esti-
15. reno, el alfa-metil-estireno, los metil- o etil-estirenos cíclicos sustituidos, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los éteres vinílicos o isopropenílicos y las cetonas alquí-
20. licas inferiores en que el grupo alquílicos contiene de 1 a 4 átomos de carbono, lo mismo que las monoolefinas de terminación insaturada con 2 a unos 6 átomos de carbono, como por ejemplo el etileno, el propileno, el butileno, el isobutileno, el 1-pentileno y el 1-hexileno. La cadena de la monoolefina con terminación insaturada puede ser recta o ramificada.

El procedimiento preferido para preparar la compo-

sición consiste en laminar el poliéster-uretano en una

25. mezcladora de rodillos, a temperatura de unos 107°C a 190°C. En cualquiera de las mezcladoras en seco ya conocidas, se prepara una mezcla de un polímero que contenga cloruro de



324635

- vinilo, lo mismo que uno u otro aditivo, como por ejemplo un pigmento, un lubricante y un estabilizador para la resina de haluro de vinilo. Se añade la mezcla al poliéster-uretano laminado y se prosigue el tratamiento en la mezcladora de rodillos a la temperatura antes indicada, hasta obtener una composición uniforme. Antes de la laminación, los poliéster-uretanos pueden formarse en cubos de unos 6,35 mm de arista o en forma de laminillas, que se obtienen cortando las hojas.
5. El polímero que contiene el cloruro de vinilo puede ser un polvo fino o un polímero del tipo perlado, como por ejemplo los que se obtienen en los procedimientos usuales de polimerización de cloruro de polivinilo. Se hace pasar la mezcla varias veces por los rodillos caldeados de la mezcladora, hasta obtener composiciones mezcladas uniformemente. El tiempo necesario para alcanzar este estado varía según los tipos de polímeros utilizados y según las proporciones de poliéster-uretano y de polímero provisto de cloruro de vinilo. Sin embargo, la laminación empieza de ordinario con bastante facilidad y la mezcla puede terminarse en unos 5 a 15 minutos.
10. Es muy deseable añadir a la mezcla un estabilizador del cloruro de polivinilo. Si el producto ha de utilizarse para el moldeo u otros sistemas de fabricación de artículos, pueden añadirse los estabilizadores corrientes ya conocidos. Sin embargo, si hay que preparar soluciones, el estabilizador debe ser soluble en el disolvente a la concentración que se utilice. Para estabilizadores se cuenta, por ejemplo, con diversos tipos de compuestos organoestánicos, en particular
- 15.
- 20.
- 25.



324635

- con los mercaptidos organoestánicos de la fórmula $R_nS_n (SR' COOR'')_{4-n}$, donde n es igual a 1-3, R o R' representan radicales hidrocarburos y R'' representa hidrógeno o un radical hidrocarburo; jabones de metales alcalinotérreos, mezclas de jabones de metales alcalinotérreos y cadmio (como, por ejemplo, los jabones de Ba-Cd) y otros estabilizadores conocidos. Igualmente se pueden añadir pigmentos colorantes. Estos pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Aún los pigmentos de dispersión difícil, como por ejemplo el carbono, se incorporan fácilmente a la composición en concentraciones del 10% o más, lo que de ordinario es muy superior a la cantidad necesaria para obtener los colores deseados.
5. Jabones de metales alcalinotérreos y cadmio (como, por ejemplo, los jabones de Ba-Cd) y otros estabilizadores conocidos. Igualmente se pueden añadir pigmentos colorantes. Estos pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Aún los pigmentos de dispersión difícil, como por ejemplo el carbono, se incorporan fácilmente a la composición en concentraciones del 10% o más, lo que de ordinario es muy superior a la cantidad necesaria para obtener los colores deseados.
10. Igualmente se pueden añadir pigmentos colorantes. Estos pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Aún los pigmentos de dispersión difícil, como por ejemplo el carbono, se incorporan fácilmente a la composición en concentraciones del 10% o más, lo que de ordinario es muy superior a la cantidad necesaria para obtener los colores deseados.

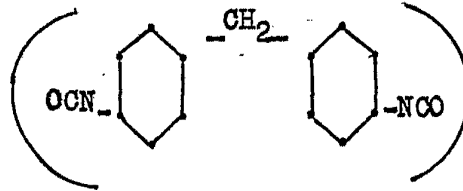
- Los ejemplos que siguen ilustran este invento, pero sin limitarlo en absoluto. Salvo indicación contraria, las partes se entienden partes en peso.
15. Las partes se entienden partes en peso.

EJEMPLO I

- En el grupo de ensayo que sigue, el poliéster-uretano utilizado se ha obtenido mezclando un mol de 1,4-butan-2,3-diol con 1 mol de un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, de peso molecular 950-1050 aproximadamente. Se ha calentado la mezcla a 100-110°C y se han añadido 2 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, de fórmula
20. En el grupo de ensayo que sigue, el poliéster-uretano utilizado se ha obtenido mezclando un mol de 1,4-butan-2,3-diol con 1 mol de un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, de peso molecular 950-1050 aproximadamente. Se ha calentado la mezcla a 100-110°C y se han añadido 2 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, de fórmula



324635



5.

Se ha agitado esta mezcla durante algunos minutos, se la ha vertido en moldes y se la ha calentado en un horno de aire seco a unos 140°C, durante 3.1/2 horas. Luego se ha enfriado el poliéster-uretano, se le ha extruido y se le ha cortado en cubos de 3 a 6,35 mm aproximadamente de arista.

10.

Se ha tratado el poliéster-uretano en una mezcladora de rodillos a unos 125°C. Se han preparado mezclas previas, secas, de homopolímero de cloruro de vinilo y estearato de bario en una mezcladora de cinta y se han añadido dichas mezclas al poliéster-uretano en la mezcladora.

15.

Suele ser deseable, aunque no es esencial, añadir una pequeña cantidad (1 a 2% en peso, calculado respecto a los polímeros) de lubricante, como por ejemplo de un jabón de ácido graso de un metal alcalinotérreo. El lubricante se añade simplemente para facilitar las operaciones de moldeo ulteriores, pero no es necesario para formar hojas calendradas. Luego se ha calendrado la mezcla en hojas a una temperatura de 130 a 140°C o se la ha extruido en hojas a 165-180°C.

20.

25.

Los resultados figuran en la tabla que sigue:



324635

TABLA 1

	Poliéster-uretano	100	100	100	100
	Cloruro de polivinilo	300	100	66,6	33,3
	Estearato de bario	4	2	1,6	1,3
5.	Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	302	274	292	344
	Módulo al 300%, en kg/cm ²		256	246	186
	Alargamiento en la rotura	170	320	350	430
	Abrasión Taber, en g de pérdida	0,028	0,010	0,009	0,006
10.	Arrancamiento Graves, en kg/cm	163,8	108,6	87,2	81,9
	Dureza: Durómetro A	99	99	97	95
	Durómetro D	77	65	56	55
	Temperatura de derrumbamiento en el horno, en °C	82	74	74	-
15.	Índice de fusión	0,1	4,9	13,6	23,8

Las muestras que contienen jabones de Ba-Cd o estabilizadores de estaño para el polímero de cloruro de vinilo tienen propiedades casi idénticas.

Todas estas mezclas se han malaxado fácilmente, incluso sin el estearato de bario, y han resultado todas solubles en tetrahidrofurano. Pueden emplearse soluciones de las mezclas en concentración de 10 a 15% para los revestimientos decorativos o protectores sobre metal, madera o vidrio. Las mezclas secas pueden formarse en una película mediante calandrado o extrusión; igualmente se las puede extruir en

324635

24



forma de tubos o transformar en artículos de tipos diversos por medio de las técnicas conocidas, por ejemplo mediante moldeo por compresión, inyección o insuflación. Las hojas pueden emplearse como revestimiento protector sobre muebles y otros artículos.

5.

A título de comparación, se prepararon otros poliéster-uretanos y se mezclaron con el mismo cloruro de polivinilo utilizado antes. Los poliéster-uretanos tenían las composiciones siguientes:

10.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Adipato de poli-propileno, de peso molecular 1079	1 mol	1 mol		
15. Diisocianato de hexametileno	0,59 moles	1,26 moles		
Sebacato de polietileno, de peso molecular 1700			1 mol	1 mol
20. Diisocianato de 2,4-tolileno			1,004 moles	1,26 moles
Condiciones de polimerización	5 h 130°C	5 h 130°C	44 h 130°C	44 h 130°C
Aspecto	líquido pardo, viscoso	semisólido amarillado, pegadizo	sólido de color tostado	sólido de color tostado
25. Solubilidad: en tetrahydrofurano	soluble	insoluble	gel	insoluble
en dimetilformamida	soluble	insoluble	gel	insoluble

324635



Todos estos poliéster-uretanos resultaban extremadamente difíciles de amasar y se pegaban a los rodillos, hasta que se les añadió lubricante. Se preparó una serie de mezclas utilizando 100 partes en peso de cada uno de los

5. poliéster-uretanos de comparación, con proporciones variables de cloruro de polivinilo. A continuación figuran los valores de solubilidad en concentración de 10% en peso, lo mismo que los valores de exsudación y de derrumbamiento en el horno.

10.		Partes en peso de cloruro de vinilo			
		300	100	66,6	33,3
	Poliéster-uretano A				
	Solubilidad en tetrahidrofurano	soluble	soluble		
	Exsudación a la temperatura	fuerte	fuerte		
15.	Temperatura de derrumbamiento en el horno, en °C	< 54	< 54		
	Poliéster-uretano B				
	Solubilidad en tetrahidrofurano	gal	gal	gal	insoluble
20.	Exsudación a la temperatura ambiente	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia
	Temperatura de derrumbamiento en el horno, en °C	< 54	< 54	< 54	< 54



Poliéster-uretano C

	Solubilidad en tetrahidrofurano	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
5.	Exsudación a la temperatura ambiente	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia
	Temperatura de derrumbamiento en el horno, en °C	< 54	< 54	< 54	< 54

Poliéster-uretano D

10.	Solubilidad en tetrahidrofurano	gel	gel	gel	gel
	Exsudación a la temperatura ambiente	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia	eflorescencia
15.	Temperatura de derrumbamiento en el horno, en °C	< 54	< 54	< 54	< 54

En los casos en que se ha indicado "gel", la mezcla estaba meramente hinchada, pero no disuelta. La expresión "insoluble", en la tabla anterior, indica la ausencia de cualquier grado importante de hinchazón.

20. Una mezcla de 100 partes de poliéster-uretano A con 100 partes de cloruro de polivinilo presentó una resistencia a la tracción de 57,6 kg/cm² solamente y, con 66,6 partes de cloruro de polivinilo, una resistencia a la tracción de 8,43 kg/cm² solamente.

25. Microfotografías comparativas de las mezclas de este invento con las obtenidas con el poliéster-uretano D revelan gran diferencia de estructura, en el sentido de que



324635

los productos de este invento parecen mezclados de manera homogénea y constituidos por gran número de pequeñas partículas en una matriz continua. La mezcla con el poliéster-uretano D parece estar constituido por grandes partículas continuas en una matriz irregular.

5.

EJEMPLO II

En otra serie de ensayos con una carga diferente de un poliéster-uretano preparado a partir de 1 mol de 1,4-butan-diol, 1 mol de adipato de politetrametileno, de peso molecular 950-1050 aproximadamente, y 2 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, se han obtenido los resultados siguientes:

15.	Poliéster-uretano, partes en peso	100	100	100	100
	Cloruro de polivinilo, partes en peso	10	25	50	75
	Estearato de bario	1,1	1,25	1,5	1,75
	Dureza: Durómetro A	92	95	97	98
	Durómetro B	47	49	53	60
20.	Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	421	344	302	288
	Módulo al 300%, en kg/cm ²	140	168	217	231
	Alargamiento, %	560	510	450	370
25.	Abrasión Taber, en g de pérdida	0,012	0,012	0,014	0,019
	Arrencamiento Graves, en kg/cm	104,1	115,7	111,2	115,7

324635



	Cambio de volumen, %				
	Carburante A ASTM, 70 horas a la temperatura ambiente	0,80	0,56	0,42	0,35
5.	Carburante B ASTM, 70 horas a la temperatura ambiente	11,5	10,0	8,5	7,4

10. El poliéster-uretano de esta serie tenía una resistencia inicial a la tracción de 400 kg/cm². El cambio de volumen en el carburante A fue de 0,73% y, en el carburante B, del 12,1%.

15. Según estas cifras, se comprueba que con escaso contenido de cloruro de polivinilo, del orden del 10%, parece existir un efecto de refuerzo sobre el poliéster-uretano. Con valores crecientes del contenido de cloruro de polivinilo, aumenta la resistencia al arrancamiento según Graves y se mejora la resistencia a la hinchazón para los carburantes hidrocarbonados.

EJEMPLO III

20. En este ejemplo se ha empleado un poliéster-uretano análogo al del Ejemplo II. Sin embargo, la mezcla se formó a partir de 100 partes de poliéster-uretano y 400 partes de cloruro de polivinilo. La mezcla presentó una resistencia a la tracción de 365 kg/cm², un alargamiento final de 150%, una resistencia al arrancamiento según Graves de 39 kg/cm²

25. y una temperatura de derrumbamiento en el horno de 82°C.



324635

24

EJEMPLO IV

5. En este ejemplo se han mezclado 100 partes de un poliéster-uretano análogo al del Ejemplo II, que tenía una resistencia a la tracción de 386 kg/cm^2 y un alargamiento final de 560%, con 5 partes de un copolímero de 85% aproximadamente de cloruro de vinilo y 15% de acetato de vinilo. El procedimiento de mezcla fue análogo al del Ejemplo I. La composición mezclada presentó una resistencia a la tracción de 442 kg/cm^2 y un alargamiento final de 570%, lo que demuestra de nuevo el efecto de refuerzo que se obtiene cuando se utilizan pequeñas cantidades de polímero que contiene una proporción predominante de cloruro de vinilo. Otros polímeros de cloruro de vinilo, descritos antes, dan en esencia los mismos resultados. Otras mezclas de poliéster-uretanos y copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, en proporciones de 5 a 80 partes en peso de las resinas totales de las composiciones, tienen propiedades análogas a aquellas en que se utiliza cloruro de polivinilo.

20. EJEMPLO V

25. Para preparar mezclas con poliéster-uretano, puede emplearse más de un polímero que contenga cloruro de vinilo. Por ejemplo, se han mezclado las 100 partes en peso del poliéster-uretano definido en el Ejemplo IV con 5 partes en peso de cloruro de polivinilo y 5 partes en peso de un copolímero de 85% de cloruro de vinilo y 15% de acetato de vinilo.



324635

La composición final presentó una resistencia a la tracción de 333 kg/cm² y un alargamiento final de 600%. Se han empleado también mezclas de estas resinas que contienen haluro de vinilo en diversas proporciones, para preparar composiciones acabadas que contenían 5 a 80 partes en peso de la resina vinílica y 95 a 20 partes en peso de poliéster-uretano. Las propiedades de las mezclas finales son comparables a las de las mezclas en que se utiliza cloruro de polivinilo solo.

5.

10.

15.

En lugar del copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo que se ha descrito en este Ejemplo, pueden emplearse mezclas de cloruro de polivinilo y copolímeros de 75 a 95% de cloruro de vinilo y 5 a 25% de otro monómero copolimerizable con el cloruro de vinilo, para obtener en la composición final las propiedades deseables que se han descrito antes.

EJEMPLO VI

20.

25.

En esta serie de ensayos, se preparó el poliéster-uretano haciendo reaccionar 2 moles de 1,4-butandiol, 1 mol de un poliéster con terminación hidroxílica (peso molecular: 950 a 1050 aproximadamente), obtenido a partir de un exceso de 1,4-butandiol y ácido adípico y luego purificado para eliminar el diol en exceso, lo mismo que 2 moles de p,p'-disocianato de difenilmetano. Se calentó la mezcla reaccional a 130-140°C durante unas 3 a 4 horas en atmósfera seca y, de preferencia, en atmósfera seca inerte.



324635

- Al principio se trató el poliéster-uretano en una mezcladora de rodillos caldeados a 125-130°C. Luego se añadieron diversas proporciones de estearato de bario previamente mezclado, que contenía cloruro de polivinilo, y se prosiguió el ciclo de malaxación hasta obtener una mezcla uniforme, lo que de ordinario requiere 5 a 10 minutos, aunque, en caso de grandes cargas, pueden ser necesarios períodos que llegan hasta 1/2 hora. En estos ensayos, lo mismo que en los anteriores, no es esencial la presencia de un lubricante; pero este último resulta deseable si la composición debe utilizarse para operaciones ulteriores de extrusión o moldeo. Los lubricantes son del mismo tipo que se ha descrito antes.
- 5.
- 10.

- Es ventajoso añadir un estabilizador para proteger de la degradación térmica el cloruro de vinilo.
- 15.

Las mezclas son igualmente solubles en uno por lo menos de los disolventes citados antes.

- Los valores físicos obtenidos con mezclas de 100 partes de poliéster-uretano y diversas proporciones de cloruro de polivinilo figuran en la tabla que sigue.
- 20.



324635

		Partes de cloruro de polivinilo				
		10	25	50	75	100
	Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	351	323	323	323	302
5.	Módulo al 300%, en kg/cm ²	217	239	288	316	302
	Alargamiento, %	470	430	370	320	300
	Arrancamiento Graves, en kg/cm			158,4		165,5
	Dureza, Durómetro D	55	60	63	65	70
10.	Abrasión Taber, g de pérdida			0,039		0,049

15. Las hojas de la mezola tienen excelente resistencia al carburante hidrocarbonato líquido, en el sentido de que el carburante A ASTM produce en las mezclas hinchazones del orden de 0,1 a 0,2%, mientras que un carburante intensamente aromático, el carburante B ASTM, produce hinchazones de 3,2 a 5,0%.

EJEMPLO VII

20. El poliéster-uretano de esta serie se preparó a partir de 1 mol de un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica (peso molecular: 950-1050 aproximadamente), 0,2 moles de 1,4-butandiol y 1,2 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano. Se calentó la mezcla de

25. los ingredientes a 130-140°C en un horno, durante 3 a 4 horas para terminar la reacción entre los grupos de hidrógeno activo y de isocianato. Este poliéster-uretano presentó



324635

una resistencia a la tracción de 302 kg/cm^2 .

- Para preparar las composiciones de este invento, se trataron 100 partes en peso del poliéster-uretano en una mezcladora de rodillos en la que cada uno de éstos estaba caldeado a 71°C . Luego se añadieron al poliéster-uretano tratado mezclas previas, secas, de 10, 25, 50, 75 y 100 partes de cloruro de polivinilo y cantidad suficiente de estearato de bario para obtener una concentración de 1% respecto a la mezcla final de las resinas. A continuación se trabajó el conjunto hasta obtener una mezcla uniforme. La resistencia a la tracción de los productos finales fue algo inferior a la resistencia inicial, con un contenido elevado de cloruro de polivinilo. Sin embargo, se pueden alcanzar fácilmente resistencias a la tracción de $140\text{-}210 \text{ kg/cm}^2$. El módulo estaba comprendido entre 42 y 70 kg/cm^2 , mientras que las resistencias al arrancamiento según Graves estaban comprendidas entre $50,7$ y $63,2 \text{ kg/cm}^2$.

- Aunque este poliéster-uretano puede ser tratado en la mezcladora a temperatura sensiblemente inferior, es deseable emplear temperaturas de $130\text{-}140^\circ\text{C}$ para el calandrado y temperaturas de unos 165°C o ligeramente más altas para las extrusiones o las operaciones de moldeo.

- Substituyendo los poliéster-uretanos descritos en los Ejemplos que se han expuesto por otros poliéster-uretanos, o substituyendo las resinas que contienen cloruro de polivinilo de los Ejemplos anteriores por otros copolímeros de cloruro de vinilo y otro monómero de insaturación monoole-



324635

- fínica, tal como se ha expuesto antes, se obtienen resultados prácticamente equivalentes. En ciertos casos, y sobre todo cuando se emplea un copolímero de 75 a 95% de cloruro de vinilo y 5 a 25% de un acrilato alquílico superior, en el
5. que el grupo alquílico contiene de 6 a 8 átomos de carbono o más, la incorporación del copolímero de haluro de vinilo al poliéster-uretano se realiza mucho más fácilmente que con un homopolímero de cloruro de vinilo. No obstante, las mezclas conservan siempre sus excelentes propiedades de resistencia a la tracción, de solubilidad y de alta temperatura de derrumbamiento.
- 10.

- En una mezcladora de rodillos, caldeada a 115-140°C, se trató una mezcla de 100 partes del poliéster-uretano descrito en el Ejemplo I, 24,5 partes de cloruro de polivinilo, 1,23 partes de una mezcla de jabones de bario y cadmio, 0,95 partes de negro de humo y 1,33 partes de estearato de bario. Se efectuó el tratamiento en 1.1/2 a 5 minutos y poco después la dispersión era excelente. Esta composición se pudo extruir con facilidad en tubos u hojas o moldear en
- 15.
20. forma de frascos de plástico a temperaturas de 168-185°C.

- - - - -



324635

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declara como no practicado ni divulgado en España lo comprendido en las siguientes reivindicaciones.

- 1.- Procedimiento para la preparación de una
5. mezcla de polímeros que contiene cloruro de vinilo y un poliéster-uretano, que se caracteriza porque se trata entre rodillos caldeados a temperatura de 107 a 165°C un poliéster-uretano lineal termoplástico, se añaden 5 a 10. 80 partes en peso de un polímero que contiene cloruro de vinilo (respecto a cada 100 partes de poliéster-uretano) y se prosigue la operación de malaxación hasta obtener una mezcla uniforme de polímeros.
- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
15. en el que el poliéster-uretano se obtiene a partir de:
(a) poliésteres con terminación hidroxílica de ácidos dibásicos alifáticos saturados, de 2 a 8 átomos de carbono, y glicoles de 2 a 8 átomos de carbono; y (b) glicoles libres, en proporción de 1 a 2,5 moles (calculado respecto a los poliésteres con terminación hidroxílica); se añade
20. diisocianato aromático suficiente para que reaccione con

324635



el hidrógeno activo de la mezcla de poliéster y glicol libre.

- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición obtenida comprende una mezcla uniforme de: (1) 5 a 80 partes en peso de un polímero resinoso que contiene de 75 a 100% de cloruro de vinilo polimerizado y de 0 a 25% de otro monómero copolimerizable con el cloruro de vinilo; y (2) de 20 a 95 partes en peso de un poliéster-uretano fundamentalmente lineal, obtenido a partir de: (A) un poliéster con terminación hidroxílica (peso molecular: 600 aproximadamente a 1200 aproximadamente) de un ácido dicarboxílico alifático saturado, de 2 a 8 átomos de carbono, y un glicol saturado alifático no sustituido, de 2 a 8 átomos de carbono, (B) de 0,1 a 2,1 moles (calculados respecto a (A)) de un glicol libre saturado alifático no sustituido, de 2 a 8 átomos de carbono, y (C) un diisocianato aromático en cantidad igual a las cantidades molares combinadas de (A) y (B).
- 5.
- 10.
- 15.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se prepara el poliéster-uretano a partir de cantidades equimolares de: (A) un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, que tiene un peso molecular de 600 a 1200 aproximadamente, (B) 1,4-butanediol y (C) un diisocianato aromático en cantidad igual a las cantidades molares combinadas de (A) y (B).
- 20.
- 25.

24 MAR



324635

5. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se prepara el poliéster-uretano a partir de una proporción de: (A) 1 mol de un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, (B) 2 moles de 1,4-butandiol y (C) 3 moles de un diisocianato aromático.
- 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el polímero resinoso es un cloruro de polivinilo.
10. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el glicol libre es 1,4-butandiol.
- 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el diisocianato aromático es p,p'-diisocianato de difenilmetano.
15. 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cloruro de polivinilo está presente en cantidad de 5 a 20 partes en peso de la mezcla.
20. 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cloruro de polivinilo está presente en cantidad de 25 a 60 partes en peso de la mezcla.
- 11.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cloruro de polivinilo está presente en cantidad de 70 a 80 partes en peso.
25. 12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y

324635

- 2, caracterizado porque la composición comprende una mezcla uniforme de: (1) 5 a 80 partes en peso de un copolímero resinoso de 75 a 95 partes en peso de cloruro de vinilo y 25 a 5 partes en peso de un monómero de insaturación monocolefínica, copolimerizable con este cloruro de vinilo, y (2) 95 a 20 partes en peso de un poliéster-uretano de: (A) un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, que tiene un peso molecular de 600 a 1200 aproximadamente, (B) 0,1 a 2,1 moles (calculado respecto a (A)) de un glicol alifático saturado no sustituido, de 2 a 8 átomos de carbono, y (C) p,p'-diisocianato de difenilmetano en cantidad igual a las cantidades molares combinadas de (A) y (B).
- 5.
- 10.

- 13.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la resina vinílica es un copolímero de un 85% en peso de cloruro de vinilo y un 15% en peso de acetato de vinilo.
- 15.

- 14.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la resina comprende una mezcla uniforme de: (1) 10 a 25 partes de un copolímero de un 85% en peso de cloruro de vinilo y un 15% en peso de acetato de vinilo, y (2) 90 a 75 partes en peso de un poliéster-uretano constituido, en proporciones prácticamente equimolares, por: (A) un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, (B) 1,4-butandiol y (C) p,p'-diisocianato de difenilmetano.
- 20.
- 25.



324635

- 15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo está presente en proporción de 40 a 65 partes en peso de la mezcla.
- 5.
- 16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el poliéster-uretano está formado por: (A) 1 mol de este adipato de politetrametileno, (B) 2 moles de 1,4-butandiol y (C) 3 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano.
- 10.
- 17.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la resina comprende una mezcla uniforme de: (1) una mezcla de cloruro de polivinilo y un copolímero de 75-95% en peso de cloruro de vinilo más 25 a 5% en peso de acetato de vinilo, mezcla que representa 20 a 80 partes en peso de la mezcla uniforme, y (2) un poliéster-uretano de: (A) un adipato de politetrametileno con terminación hidroxílica, que tiene un peso molecular de 600-1200, (B) 0,1 a 2,1 moles (calculado respecto a (A)) de 1,4-butandiol y (C) p,p'-diisocianato de difenilmetano en cantidad igual a las cantidades molares combinadas de (A) y (B).
- 15.
- 20.
- 18.- Procedimiento, según la reivindicación 17, caracterizado por ser la composición: (1) una mezcla, en proporciones ponderales iguales, de cloruro de polivinilo y un copolímero de 85% de cloruro de vinilo más 15% de acetato de vinilo, hallándose (1) presente en proporción
- 25.



324635^{24 MAR}

de 10 a 40 partes en peso de la mezcla, y por ser (2) un poliéster-uretano de proporciones prácticamente equimolares de adipato de politetrametileno de peso molecular 600 aproximadamente a 1200 aproximadamente, 1,4-butandiol y p,p'-diisocianato de difenilmetano, estando (2) presente en proporción de 90 a 60 partes en peso del contenido total de polímero de la mezcla.

10. 19.- Procedimiento para la preparación de una mezcla de polímeros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 MAR 1966

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA