

531 879

PATENTE DE INVENCION
=====

HB/SS- 65/229.



Memoria Descriptiva

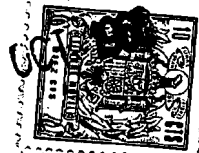
sobre:

"Procedimiento para la fabricación
de una composición polivinílica."

Solicitante: LES USINES DE MELLE, Société Anonyme, entidad
francesa, residente en: Saint-Leger-Les-Melle,
Deux-Sèvres, Francia.

=====

Es conocida la utilización de poliésteres insaturados como plastificantes polimerizables de las resinas vinílicas halogenadas. Con anterioridad al presente invento, se utilizaban poliésteres compuestos de un ácido dicarboxílico alifático mono-



olefínico de 3 o 5 átomos de carbono, un ácido dicarboxílico alifático saturado de 4 a 5 átomos de carbono, un glicol alifático de 2 a 6 átomos de carbono y terminados en los extremos por ácidos monocarboxílicos.

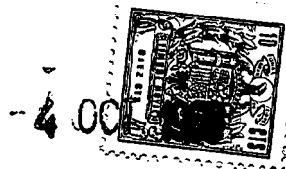
5. Las composiciones que contienen estos poliésteres insaturados, derivados alílicos o vinílicos y ésteres plastificantes habituales mezclados con el cloruro de polivinilo permiten preparar objetos rígidos sin dejar de beneficiarse de la fácil aplicación del cloruro de polivinilo plastificado y, particularmente, de los plastisoles utilizados en moldeado por rotación.

10. El presente invento se refiere a nuevas composiciones a base al menos de un compuesto polivinílico que contiene un poliéster insaturado que comprende al menos un ácido dicarboxílico aromático; este último proporciona mejores propiedades que los productos ya conocidos y permite reducir el precio de coste.

15. Estos poliésteres, por tanto, se forman por esterificación de uno o varios ácidos dicarboxílicos monocolefínicos de 4 o 5 átomos de carbono, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos, utilizados solos o mezclados con uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de 4 a 13 átomos de carbono, con uno o varios compuestos dihidroxilados de 2 a 8 átomos de carbono.

20. La longitud de las cadenas de estos poliésteres se regula añadiendo en proporción conveniente uno o varios compuestos monofuncionales que forman los grupos terminales: monoalcoholes saturados de 3 a 13 átomos de carbono, ácidos monocarboxílicos alifáticos sa-

30.



turados o nó, de 4 a 13 átomos de carbono, ácidos aromá-
ticos monocarboxílicos.

5. La relación entre ácidos dicarboxílicos no
olefínicos y ácidos dicarboxílicos insaturados está
comprendida entre 0,3 y 4 y, con preferencia, entre
0,5 y 1,5 con el fin de obtener las mejores caracterís-
ticas de rigidez a temperaturas elevadas.

Los poliésteres que se obtienen conforme al
invento, pueden utilizarse:

10. - como ácidos dicarboxílicos mono-olefínicos,
particularmente los ácidos fumárico, maléico, itacónico,
citracónico, mesacónico y glutacónico y sus anhídridos;

15. - como ácidos dicarboxílicos aromáticos, en par-
ticular el ácido ortoftálico, el ácido naftálico, el
isoftálico, el ácido difénico ó sus anhídridos;

- como ácidos dicarboxílicos alifáticos satu-
rados, mas particularmente los ácidos succínico, glutá-
rico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico
y brassílico;

20. - como compuestos dihidroxilados, los con
preferencia los alquilenglicol, etilenglicol, propi-
leanglicoles 1,2 y 3, butilen-glicoles 1,2, 1,3, 1,4
y 2,3, pentilenglicol 1,4, neopentilglicol, hexilengli-
col 1,6, 2,2,4-trimetilpentilenglicol, y los polialqui-
25. lenglicoles como el dietilenglicol, y el trietilengli-
col y dipropilenglicol.

Los alcoholes saturados que pueden proporcionar
los grupos terminales comprenden, por ejemplo, los al-
coholes propílico, isopropílico, butílico normal e iso-
butílico, isoamílico, neopentílico, hexílico normal, ci-
30.



5. ciclo-hexílico, etil 2 butílico, heptílico, n-octílico, n-octílico, etil 2 hexílico, n-nonílico, n-decílico, tridecílico, laurico, mirístico, etc., los fenil-alcanoles como los alcoholes bencílico, fenil-etílico, etc., los fenoxi-alcanoles como el alcohol fenoxi-metílico, etc.

10. Los ácidos monocarboxílicos que pueden proporcionar los grupos terminales comprenden, por ejemplo, los ácidos butírico e isobutírico, caproico, heptanoico, 2 etil-hexanoico, perargónico, cáprico, undecanoico, láurico, mirístico; el ácido decilénico, los ácidos benzoicos y nafténicos, etc.

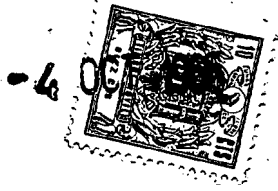
15. Para preparar los poliésteres utilizables según el invento, puede operarse por ejemplo en dos fases:

20. Se introduce ante todo en el reactor los compuestos multifuncionales (glicoles y diácidos) así como un catalizador de esterificación y se calienta la mezcla para esterificar. Cuando el agua eliminada alcanza el 90 % del agua teórica, se añade el compuesto monofuncional, se destila el agua a vacío y se sigue la evolución de la reacción por la acidez del baño.

Más adelante se facilitan ejemplos.

25. Las composiciones según el invento pueden comprender, como único plastificante, los plastificantes polímeros polimerizables descritos, pero se obtienen mejores resultados utilizando mezclas de poliéster y de monómeros insaturados que desempeñan la misión de agentes de reticulación: por ejemplo, los ésteres alílicos, ó sus prepolímeros, el ftalato de dialilo, el

30.



5. isoftalato de dialilo, el citrato de trialilo, el cianurato de trialilo, el adipato de dialilo, etc., y los derivados vinílicos tales como el benzoato de vinilo, el divimil-tolueno, etc. El isoftalato de alilo, ó sus prepolímeros, procura características particulares elevadas y en medio corrosivo.

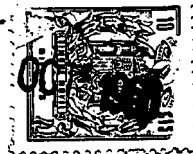
10. Las proporciones relativas de poliéster y de agente reticulante pueden estar comprendidas entre 1:2 y 10:1. Se obtienen los mejores resultados con relaciones de 1:1 a 3:1.

15. En ciertas aplicaciones de las composiciones según el invento, por ejemplo el revestimiento del acero, es necesario que tales composiciones mantengan, después de la polimerización, cierta flexibilidad para seguir las deformaciones.

20. Se incorporan con éste fin, plastificantes corrientes de tipo éster que mejoran el mantenimiento a los choques de las composiciones del invento polimerizadas y facilitan su aplicación. Los plastificantes pueden ser los ftalatos, adipatos, azetatos, sebacatos y fosfatos de alquilos. El azetato de octilo es particularmente interesante pues proporciona plastisoles fluidos, mejora el comportamiento a bajas temperaturas y es muy permanente.

25. Las composiciones según el invento pueden contener resinas vinílicas halogenadas tales como el cloruro de polivinilo, los polímeros del cloruro de vinilideno, ó del acetocloruro de vinilo, etc., así como los copolímeros de monómeros vinílicos halogenados con otros monómeros insaturados.

30.

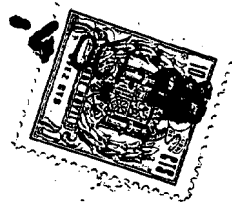


La reticulación de los compuestos insaturados presentes en las composiciones según el invento se puede en el curso de la aplicación bajo la acción conjugada del calor y de catalizadores. Los catalizadores empleados serán, con preferencia, el perbenzoato de butilo terciario, el hidroperóxido de butilo terciario, el peracetato de butilo terciario, el 2,5 dimetil hexano-2,5 di(peroxibenzoato), el 2,5 dimetil 2,5 di(peróxido de butilo terciario) hexano 3, el peróxido de butilo terciario-cumilo, el peróxido de dicumilo y el peróxido de benzoilo. La acción de éstos catalizadores podrá eventualmente iniciarse por aceleradores, por ejemplo sales de cobalto.

Según las temperaturas y el tiempo de polimerización, la cantidad de catalizador a utilizar puede estar comprendida entre 0,2 y 5 % del peso de los compuestos reticulables.

Las composiciones según el invento comprenden uno ó varios estabilizantes como en las fórmulas clásicas a base de cloruro de polivinilo. Pueden utilizarse todos los estabilizantes conocidos, pero en los casos de revestimientos sobre acero sin capa primaria de adhesión, se ha comprobado que el ftalato dibásico de plomo proporciona una mejor adherencia que los otros estabilizantes, siendo por lo demás todo igual.

Por último, según los objetos fabricados, puede ser útil incorporar aditivos habituales a los polímeros halogenados de las composiciones del invento, por ejemplo pigmentos coloreados, cargas, lubricantes, estabilizantes a la luz, etc.



EJEMPLOS DE FABRICACION DE POLIESTERES.-

5. 1.- En un recipiente de 5 litros, equipado con un dispositivo de agitación, una entrada de nitrógeno, un termómetro y un desfleador seguido de un condensador, se introducen 888 g de anhídrido ftálico (6 moles), 696 g de ácido fumárico (6 moles), 730 g de propilenglicol 1,2 (9,6 moles) y 2 g de titanato de isopropilo. Se caldea a 190°C durante una hora, se recogen 210 ml de agua. Se añaden entonces 1095 g (8,4 moles) de alcohol octílico y se eleva la temperatura a 220°C. Al cabo de una hora, se destila a un vacío de 200 mm, que se lleva progresivamente hasta 50 mm. Cuando se han eliminado 320 ml de agua, se sigue la evolución de la reacción extrayendo muestras del baño y dosificando su acidez. Cuando desciende por debajo de 50 mmol/l se lleva el vacío hasta 5 mm para retirar el exceso de compuestos hidroxilados, bajando la temperatura a 200-210°C.

10. Se retira en una hora 250 ml del producto. Se deja enfriar el poliéster bajo nitrógeno y se recogen 2435 g de un producto que posee una viscosidad de 72 poises a 25°C.

15. 2.- En el mismo recipiente que antes se introducen 867,5 g de anhídrido ftálico (4,375 moles), 587,5 g de ácido azelaico (3,125 moles), 490 g de anhídrido maleico (5 moles), 1011 g de butilenglicol 1,3 (11,25 moles) y 2,5 g de cloruro de titanio.

20. Se calienta a 190-200°C durante una hora y media, y se recogen 208 ml de agua. Se añaden entonces 383 g (3,75 moles) de etilbutanol y se lleva la

30.



5. temperatura a 220°C. Cuando se han recogido 255 ml de agua, se coloca el recipiente en un vacío de 350 mm. Cuando la acidez del baño desciende por debajo de 50 moles/litro, se eleva el vacío para retirar el exceso de compuestos hidroxilados. Se saca 225 ml de producto. Se obtiene 2831 g de poliéster con una viscosidad de 38 poises a 25°C.

EJEMPLOS DE FORMULACION DE POLIESTERES.

10. La tabla I presenta algunos ejemplos de poliésteres preparados según el método indicado anteriormente.

La tabla 2 presenta ejemplos de otros poliésteres preparados según el método indicado anteriormente.

15. EJEMPLOS DE COMPOSICIONES.

Las composiciones según el invento pueden utilizarse en particular de dos formas:

- para realizar objetos rígidos por moldeado,
- para revestir el acero sin capa primaria de adherencia.

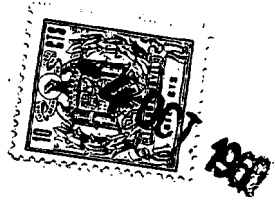
20. En las tablas 3, 4 y 5 se facilitan ejemplos de éstas utilizaciones y de los resultados obtenidos.

Tabla 3:

25. Las composiciones detalladas en ésta tabla se mezclan por agitación, y se moldean después a presión durante diez minutos a 170°C, a un espesor de 3 mm. La rigidez de las placas obtenidas se caracteriza por la dureza Shore D después de 5 segundos.

Tabla 4:

30. Las características de rigidez de algunas



- composiciones del invento se comparan con una composición cuyo poliéster no contiene diácido aromático. Se observa el comportamiento excelente de la composición que contiene isoftalato de alilo y un poliéster a base de ácido isoftálico. La evolución de la rigidez con la temperatura se caracteriza por los puntos T_{1000} y T_{233} , es decir, las temperaturas a las cuales se alcanzan los módulos de rigidez en torsión, respectivamente de 1000 kg/cm² y de 233 kg/cm², medidos por el método de ensayo Clash y Berg,, según la especificación PR,ISO Nº 469.

Tabla 5:

- Las composiciones citadas en ésta tabla han sido aplicadas sobre chapas de acero decapadas, a razón de 1 a 2 décimas de milímetro. A continuación son polimerizadas 12 minutos a 170°C.

- Se examina la adherencia tratando de despegar la película del soporte, y la resistencia al choque por caída de una bola. Estas dos características se anotan de 0 a 5.

- Las composiciones según el invento procuran una doble ventaja: los revestimientos poseen una excelente dureza superficial y un buen envejecimiento y, por otra parte, se adhieren muy bien al acero, lo cual suprime la necesidad de una capa primaria de adherencia, cuya realización es costosa.

- Se ha comprobado que las composiciones a base de los plastificantes polimerizables que no contienen ácidos dicarboxílicos aromáticos no presentan ésta característica de auto-adhesión (Plastificante Nº IX).

T A B L A N O I

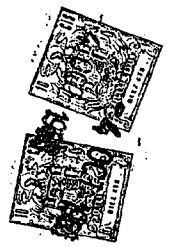
10 Rev

Políester.	D I A C I D O S			Relación	Relación	Glicol	Grupos terminales.		Relación	Viscosidad en poises a 25°C
	Aromático	Alifático saturado	Insaturado				Alcohol	Acido		
	1	2	3	$\frac{1+2}{3}$	$\frac{1}{2}$	4	5	6	$\frac{4}{5} = \frac{1+2+3}{5}$	
I	Amidrido orto-ftálico	Nada	Acido fumarico	1		Propileno 1,2	Octanol		2,1	520
II	id.	id.	id.	0,5		id.	id.		3	240
III	Acido isoftálico	id.	id.	1		id.	id.		1,7	180
IV	Amidrido orto-ftálico	id.	Acido maleico	2		Butileno 1,3	id.		2	215
V	id.	Acido adípico.	id.	1,5	2	id.	id.		2	162
VI	id.	id.	Acido fumárico.	0,8	1	id.	id.		2	27
VII	id.	id.	id.	1,5	1	id.	Octoico		4	141
VIII	Acido isoftálico	Nada	id.	2		Propileno 1,2	Benzico		2	318
IX	nada	Acido adípico	id.	1	0	id.	Octoico		5	40



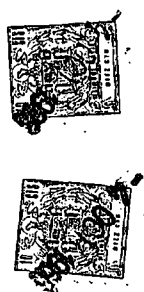
11 Bis

D I A C I D O S		GRUPOS TERMINALES			
1	2	3	4	5	6
AROMÁTICO	ALIFÁTICO SATURADO.	INSATURADO	GLICOL	ALCOHOL	ACIDO
Naftálico		Itaconico	Hexilenglicol	Butílico	Caproico
Ftálico	Acetálico	Citraconico	Neopentilglicol		Butírico
Ftálico	Sebáico	Fumárico	2,2,4-trimetil- pentilenglicol		Heptanoico
Isoftálico	Succínico	Maleico	Propilenglicol		Pelargónico
Difénico	Adípico	Maleico	Dietilenglicol		
Ftálico	Pimélico	Fumárico	Trietilenglicol	Decílico	
Ftálico		Glutaconico	Butilenglicol 1,3	Heptílico	
Ftálico		Fumárico	Dipropilenglicol	Feniletílico	
Ftálico		Fumárico	Butilenglicol 2,3	Bencílico	
Ftálico	Adípico	Maleico	Pentilenglicol 1,4		Decilénico



T A B L A 3

12345



Dióxido de polivinilo	100	100	100	100	100
Poliéster utilizado (cr. tabla 1) y cantidad	I 40	III 50	VI 60	VIII 70	III 50
Módulo de reticulación y cantidad	Ftalato de alilo 30	Adipato de alilo 30	Citrato de alilo 30	Benzoato de vinilo 20	Ftalato de alilo 40
Plastificante saturado y cantidad	Acetato de octilo 8	Acetato de octilo 10	Azelaato de octilo 10	Azelaato de octilo 10	Azelaato de octilo 10
Catalizador (Perbenzotol de butilo terciario)	0,7	1,6	D,9	0,9	0,9
Estabilizante (ftalato dibásico de plomo).	3	3	3	3	3
Resultado:	70	62	65	50	55
WYREZA SHORE D.					48

13 Bv

T A B L A 1 4 2

	100	100	100	100	100	100	100
Cloruro de polivinilo	100	100	100	100	100	100	100
Poliéster utilizado (cf. tabla 1) y	II	II	III	IV	VIII	VI	IX
Cantidad	45	45	45	45	50	45	45
Número de reticulación y	Ftalato de alilo	Ftalato de alilo	Isoftalato de alilo	Ftalato de alilo	Ftalato de alilo	Ftalato de alilo	Ftalato de alilo
Cantidad	25	25	25	25	30	25	25
Plastificante saturado y	Azeleato de octilo						
Cantidad	10	0	0	0	0	0	0
Catalizador (perbenzoato de butilo terciario)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Estabilizante (ftalato dibásico de plomo)	3	3	3	3	3	3	3
Dureza Shore D.	70	80	82	78	77	79	75
π 1000 (20)	30	52	58	42	54	56	48
π 233 (20)	42	63	71	51	67	65	53

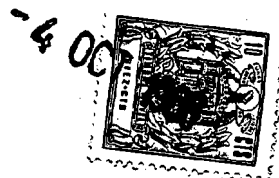


14 Psi

T A B L A 5 (REVISIÓNIENIENTOS SOBRE AGRRO)

Cloruro de polivinilo	100	100	100	100	100	100
Políéster utilizado, (cf. tabla 1) y Cantidad	III 40	III 50	VII 40	VII 50	I 20	IX 50
Número de reticulación y Cantidad	Ftalato de alilo 40	Adipato de alilo 30	Divinil- tolueno. 40	Ftalato de alilo 30	Ftalato de alilo 50	Ftalato de alilo 30
Plastificante saturado (azelato de octilo)	20	20	20	10	10	10
Detallizador (Perbenzoato de butilo terciario)	0,8	1	1	1	1	1
Estabilizante (Ftalato dibásico de plomo)	3	3	3	3	3	3
Adherencia	3	4	2	5	1	0
Resistencia a los choques.	1	3	4	2	5	4





N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 4 de octubre de 1965, nº 33.654, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA COMPOSICION POLIVINILICA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la fabricación de una composición polivinílica, caracterizado porque se incorpora, a una mezcla de al menos un compuesto polivinílico y eventualmente de un monómero copolimerizable y de un éster plastificante ordinario, un poliéster insaturado preparado por reacción de al menos un ácido dicarboxílico mono-olefínico, y al menos un ácido dicarboxílico aromático que tiene con preferencia de 4 a 18 átomos de carbono, tales como succínico, glutácico, adípico, pimélico, sebórico, azelaico, sebácico y brussílico, con al menos un compuesto dihidroxilado, tales como alquitenglicoles o alquilenglicoles de 2 a 8 átomos de carbono, al menos un compuesto esterificable monofuncional y, facultativamente, al

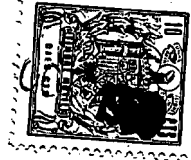


turado, en presencia de un catalizador de esterificación.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polivinílico es el cloruro de polivinilo, el ácido ó los ácidos dicarboxílico mono-olefínicos tienen 4 ó 5 átomos de carbono en su molécula, tales como fumárico, maleico, itacónico, citracónico, mesacónico ó glutacónico ó sus anhídridos.
10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ó los ácidos ^{di}carboxílicos aromáticos se escogen entre el grupo formado por ácidos ortoftálico, isoftálico, naftálico, difénico ó sus anhídridos.
15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos dihidroxilados, se emplean el etilenglicol, los propilenglicoles-1,2 y -1,3, los butilenglicoles-1,2 -1,3, -1,4 y -2,3, el pentilenglicol-1,4, el neopentilglicol, el hexilenglicol-1,6, el 2,2,4-trimetilpentilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol ó el dipropilenglicol.
20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el o los compuestos esterificables mono-funcionales son mono-alcoholes saturados de 3 a 13 átomos de carbono, tales como alcohol propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, neopentílico, n-hexílico, ciclo-hexílico, etil 2 butílico, heptílico, n-octílico, etil 2 hexílico, n-nonílico, n-decílico, tridecílico, láurico, mirístico, bencílico, fenil-etílico ó fenoximetílico.
25. 30.



5. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ó los compuestos esterificables mono-funcionales son ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados ó insaturados, de 4 a 13 átomos de carbono, o ácidos monocarboxílicos aromáticos, ta- como los ácidos butírico, isobutírico, caproico, hep- tanoico, etil-2-hexanoico, pelargónico, cáprico, unde- canoico, láurico, mirístico, decilénico, el ácido ben- zoico o los ácidos nafténicos.
10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre los ácidos dicarboxílicos no olefínicos y los ácidos dicarboxíli- cos insaturados esta comprendida entre 0,3 y 4, con preferencia entre 0,5 y 1,5.
15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora igualmente un agente de reticulación escogido entre los ésteres alí- licos ó vinílicos monómeros ó sus prepolímeros un és- ter plastificante escogido entre los ftalatos, adipa- tos, azelatos, sebacatos y fosfatos de alquilos, un catalizador de polimerización y eventualmente un ace- lerador.
20. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador es el perbenzo- ato de butilo terciario, el hidropéroxido de butilo terciario, el peracetato de butilo terciario, el 2,5 dimetilhexano-2,5 di (peroxibenzoato), el 2,5 dimetil 2,5 di (peróxido de butilo terciario) hexino 3, el pe- róxido de butilo terciario-cumilo, el peróxido de di- cumilo ó el peróxido de benzoilo.
- 25.
- 30.



10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona igualmente un estabilizante de polivinilo, tal como el ftalato dibásico de plomo.

5. 11.- "Procedimiento para la fabricación de una composición polivinílica"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 4 OCT. 1966

LES USINES DE MELLE,

J. GÓMEZ ACFBO Y MODEI
D. S. Firmado: F. Hernández Ruiz