

334947



ANULADO

**PROHIBIDA: LA CONSULTA
LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES**

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE BUCKMAN LABORATORIES INC, DE NACIONALIDAD
NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN 1256 NORTH MCLEAN BOULEVARD
MEMPHIS - TENNESSEE - U.S.A.

s o b r e

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS RESINOSOS
PLASTIFICANTES"

ANULADO

**PROHIBIDA: LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES**



La presente invención se refiere a composiciones resinosas que comprenden como plastificante una N,N-dimetilamida de un ácido carboxílico de cadena recta, conteniendo dicho ácido carboxílico 18-22 átomos de carbono y al menos un enlace doble de carbono a carbono, debido a lo cual el producto resultante tiene propiedades mejoradas en cuanto a la flexibilidad a temperaturas extremadamente bajas, así como un comportamiento excelente en cuanto a la temperatura en general, y otras características deseables.

5.-

10.-

Las composiciones resinosas tienen muchas propiedades deseables, pero son demasiado quebradizas para muchos usos. Al tratar de superar este inconveniente, se ha propuesto agregar a la composición un plastificante, para aumentar la flexibilidad del producto. Para tal fin se han empleado muchos plastificantes, pero ninguno de ellos era totalmente satisfactorio. Por ejemplo, los plastificantes con buenas propiedades de elaboración son, por lo general, ineficientes a temperaturas bajas. Otros, tales como el ftalato dioctílico, que tienen propiedades de elaboración satisfactorias, tienen una utilidad limitada por su tendencia a la extracción por solventes. El adipato dioctílico exhibe, como plastificante, un comportamiento excelente a temperatura baja, pero es insatisfactorio debido a su característica de pérdida por volatilidad.

15.-

20.-

Un adelanto reciente en la técnica de preparar plastificantes para composiciones resinosas ya ha sido descrito, demostrándose que las N,N-dialquilamidas, con 3 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, de ácidos grasos de cadena larga son plastificantes excelentes para materiales de copolímeros de poli(vinilcloruro-vinilacetato). Esas

25.-

30.-



composiciones copolímeras, conteniendo un 35% de los diversos plastificantes descritos, tiene una flexibilidad excelente a temperaturas bajas. Sin embargo, ninguna de ellas es eficaz a temperaturas de -70°C y menos.

5.- De ahí que una finalidad principal de la presente invención consiste en proveer nuevos plastificantes que superen los inconvenientes de las composiciones de la técnica anterior, de este tipo.

10.- Otra finalidad de la presente invención es la provisión de nuevos plastificantes que tengan excelentes propiedades de elaboración con el cloruro polivinílico y otros polímeros resinosos y que, cuando son incorporados con estos polímeros conserven su eficacia en una extensa gama de temperaturas.

15.- Estas y otras finalidades y ventajas de la invención de desprenderán de la descripción siguiente.

20.- Para realizar las susodichas finalidades y otras afines, la presente invención comprende, pues, las particularidades que a continuación se describirán detalladamente; en la descripción siguiente se expondrán detalladamente ciertas formas de realización ilustrativas de la invención, indicativas de tal sólo unas cuantas de las varias maneras de poder emplear el principio de la invención.

25.- Sucintamente, las susodichas finalidades y ventajas son realizadas si se agrega a una composición vinílica resinoso o polímero vinílico resinoso, un plastificante que comprende una o más N,N-dimetilamida de ácidos carboxílicos de cadena recta, conteniendo 18-22 átomos de carbono y al menos un enlace doble de carbono a carbono, dímeros o trímeros de tales ácidos.

30.-



- Se ha descubierto que los compuestos y las mezclas de los compuestos que forman el objeto de la presente invención, son plastificantes excelentes para composiciones resinosas del tipo del cloruro vinílico, resinas acrílicas, resinas epódixicas curadas con catalizador, y resinas uretánicas.
- 5.- La expresión resina del tipo del cloruro vinílico, tal como es empleada en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a polímeros y copolímeros de monómeros que contienen una proporción ponderal preponderante de cloruro vinílico.
- 10.- Los plastificantes de la presente invención, cuando son incorporados con las susodichas resinas, no solamente producen composiciones resinosas que exhiben fragilidad reciente a temperaturas extremadamente bajas, sino que el producto final no pierde ninguna de sus demás características deseables. Además, estos plastificantes tienen excelentes propiedades de elaboración.
- 15.-

Las compuestos que forman el objeto de la presente invención no solamente son útiles como plastificantes para las diversas resinas mencionadas, sino que son también ablandadores compatibles, eficientes, para goma buna N, impartiendo a las composiciones de goma plastificadas excelentes propiedades a baja temperatura, y poca pérdida por volatilidad.

20.-

Antes de ofrecer ejemplos específicos, ilustrativos de la presente invención, es conveniente indicar la naturaleza de los materiales que se necesitan en el procedimiento.

25.-

Acidos carboxílicos específicos, que pueden ser empleados en la preparación de las N,N-dimetilamidas de la presente invención, incluyen los siguientes: los ácidos olcesteárico, licánico, linoléico, linolénico, oléico,

30.-



ricinoléico, y mezclas de los mismos. Desde luego, se comprenderá que además de los ácidos mencionados, que contienen 18 átomos de carbono, se pueden emplear con éxito igual los ácidos carboxílicos que contienen 20 y 22 átomos de carbono, tales como el ácido araquinódico, y el ácido clupanodónico. También son convenientes los ácidos mixtos que se encuentran en la resina líquida y en los aceites de ricino, maíz, semilla de algodón, linaza, oliva, maní, colza, alazor, ajonjolí y soja. Una mezcla de ácidos carboxílicos particularmente conveniente para los fines de la presente invención es la que se encuentra en venta comercial como ácido graso de resina líquida. Un análisis típico de este producto es el siguiente:

TABLA I

	<u>gama de especi- ficación</u>	<u>análisis típico</u>
15.-		
	ácidos grasos, porcentaje	$\frac{98'8-99'7}{98'9}$
	ácidos de colofonia, porcentaje	0'2-0'6
	insaponificables, porcentaje	0'1-0'6
	ácido linoléico, porcentaje	45
20.-	ácido oléico, porcentaje	51
	ácido saturado, porcentaje	2'0-2'8
	índice de acidez	198 - 201
	índice de saponificación	198 - 202
	color Gardner	3-4
25.-	viscosidad SSU, a 27'8°C	105
	segundos Gardner	0'9
	peso específico, 15'6/15'6°C	0'905
	titulación, °C	-1 - 1'0
	punto de inflamación, °C	190'6
	punto de combustión, °C	223'9
30.-	También son particularmente convenientes en la	



preparación de los plastificantes N,N-dimetilamídicos de la presente invención los ácidos dímeros y trímeros producidos por polimerización de los ácidos carboxílicos con 18 a 22 átomos de carbono. Dado que el método de preparación de es-

- 5.- los ácidos dímeros y trímeros es bien conocida por las personas prácticas en la materia, no se repetirá aquí una descripción de este procedimiento, De interés particular son los dímeros y trímeros de ácidos grasos C_{18} insaturados, que se encuentra en venta comercial. Esos ácidos dímeros consisten principalmente en ácidos dibásicos C_{36} con cantidades variantes de ácidos tribásicos C_{54} . Los ácidos trímeros y dímeros, al 90 y al 5% respectivamente, siendo el resto un ácido monobásico. Se ve, pues, que el término ácido dímero se emplea aquí para significar ácidos o mezclas de ácidos consistentes esencialmente en ácidos dibásicos que contienen 36 a 44 átomos de carbono, resultantes de la polimerización o dimerización de ácidos grasos insaturados, de cadena larga, con 18 a 22 átomos de carbono.
- 10.-
- 15.-

A fin de exponer la naturaleza de la invención con mayor claridad todavía, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Sin embargo, ha de quedar entendido que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos descritos en estos ejemplos, con excepción de las limitaciones señaladas en las reivindicaciones adjuntas.

- 20.-
- 25.- Ejemplo I - Ftalato dioctílico

El Ftalato dioctílico se ensayó como plastificante para cloruro polivinílico en la siguiente fórmula

partes ponderales	porcentaje ponderal aproximado
-------------------	--------------------------------

- 30.- homopolímero de cloruro polivi-



nílico (clasificación ASTM GA4-15443	160'00	65'89
estabilizador de bario-cadmio	1'50	0'99
ácido esteárico	0'25	0'18
ftalato dioctílico	50'00	32'94

5.- Esta fórmula se mezcló a temperatura ambiente, agregando el ftalato dioctílico lentamente, con agitación, a los demás, ingredientes, La mezcla insumió 4'0 minutos para llevarla a cabo. Luego esta mezcla, así preparada, se molió, se moldeó y se ensayó.

10.- Ejemplo 2 - N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida.

La N,N-dimetilamida se ensayó como plastificante en comparación con el ftalato dioctílico, para cloruro polivinílico en la siguiente fórmula:

15.-	partes ponderales	porcentaje ponderal aproximado
homopolímeros de cloruro polivinílico (plastificación ASTM GP4-15443)	100'00	65'89
estabilizador de bario-cadmio	1'50	0'99
20.- ácido esteárico	0'25	0'18
N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivados de resina líquida	50'00	32'94

Esta fórmula se mezcló a temperatura ambiente, agregando la amida lentamente, con agitación, a los demás ingredientes, La mezcla se completó en 1'5 minutos. Luego esta mezcla, así preparada, se molió, se moldeó, y se ensayó. Ejemplos 3, 4 y 5.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando en lugar de 50 partes de la amida utilizada en el ejemplo 2º, 30, 70 y 80 partes de una N,N-dimetilamida de una mezcla

30.-



de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida.

Ejemplo 6.

5.- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando 50 partes de N,N-dimetilolamida en lugar de las 50 partes de N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida, empleadas en el ejemplo 2.

Ejemplo 7.

10.- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando 50 partes de N,N-dimetilestearamida en lugar de las 50 partes de N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida, empleadas en el ejemplo 2.

Ejemplo 8.

15.- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando 50 partes de una N,N-dimetilamida de un ácido dímero C36 en lugar de las 50 partes de N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida, empleada en el ejemplo 2.

Ejemplo 9.

20.- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando 50 partes de una N,N-dimetilamida de un ácido trímero C54 en lugar de las 50 partes de N,N-dimetilamida de una mezcla de ácidos C18 insaturados, derivada de resina líquida empleadas en el ejemplo 2.

25.- Los resultados de los ejemplo 1 a 9 se resumen en la tabla siguiente, en la cual:

En la columna compatibilidad, C significa compatible, e I significa incompatible, exudación inmediata.

30.- La dureza se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1706-61.



La fragilidad a baja temperatura se midió de acuerdo con la norma ASTM D-746-64T.

5.- La resistencia a la tracción }
 El alargamiento porcentual, y } se midieron de acuerdo
 El módulo al 100 por ciento } con la norma ASTM D-412-64T

La desecación se midió con el Barberder Plastic Corder según el método ASTM A.

La pérdida de peso por extracción con hexano se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1239-55

10.- La pérdida de peso por volatilización se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1203-55

TABLA II

	ejem- plo	plastificante nombre	porcen- taje pon- deral	compa- tibi- lidad	du- re- za	fragilidad a baja temperatura °C	
15.-	1	ftalato dioctílico	33	C	85	- 35	
	2	N,N-dimetilamida de ácidos C18 de resina líquida	33	C	78	> 90	
	3	iden	23	C	91	> 90	
20.-	4	iden	41	C	66	> 90	
	5	iden	44	C	60	> 90	
	6	N,N-dimetilolamida	33	C	70	> 90	
	7	N,N-dimetilestearamida	33	I	66	> 90	
	8	N,N-dimetilamida de ácidos dímeros C 36	33	C	75	- 85	
25.-	9	N,N-dimetilamida de ácidos trímeros C54	33	C	81	- 75	
		resisten- cia a la tracción (Kg/cm2)	tiem- po de dese- cación min.	alarga- miento porcen- tual	módulo al 100 por ciento (Kg/cm2)	pérdida de peso en hexa- no, por- centual	pérdida de peso a 90°C porcen- tual
30.-		185'26	4	344	116'92	22'0	6'3



	174'43	1'5	417	84'93	11'3	2'2
	233'42	1'5	298	168'18	19'7	-
	125'99	1'5	465	50'34	21'5	-
	108'97	1'5	437	40'28	28'0	-
5.-	-	-	-	-	22'0	1'0
	-	-	-	-	17'6	2'54
	-	-	-	-	3'1	0'47
	-	-	-	-	0	0'12

- De los datos consignados en la Tabla II se desprende que los plastificantes de la presente invención, cuando son incorporados con un homopolímero de cloruro polivinílico, se caracterizan por su excelente comportamiento a baja temperatura (su fragilidad a baja temperatura varía de 75°C hasta por debajo de -90°C), sin desmejorar su comportamiento general como plastificante. Por ejemplo, su pérdida por volatilidad es muy poca, lo mismo que su pérdida por extracción con hexano, y su dureza, y su resistencia a la tracción son buenas hasta excelentes. Otra propiedad muy importante de los presentes plastificantes está reflejada en la medida llamada tiempo de desecación, la que significa que el tiempo de elaboración, que en la práctica industrial puede insumir horas, se acorta marcadamente si uno de los presentes plastificantes se emplea en lugar del ftalato dioctílico que en tal sentido es considerado como uno de los mejores plastificantes.

- Las investigaciones realizadas han demostrado que solamente las N,N-dimetilamidas de ácidos carboxílicos que contienen por lo menos un enlace doble de carbono a carbono tienen la combinación más deseable de propiedades. Ello, está comprobado por el hecho de que la N,N-dimetilestearamida



es incompatible con la resina. Todas las N,N-dimetilamidas de los ácidos grasos insaturados mencionados inclusive sus dímeros y trímeros, son compatibles.

- 5.- Resultados similares se obtuvieron cuando en lugar del homopolímero de cloruro polivinílico de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, y 9 se emplearon resinas acrílicas, resinas epoxídicas curadas con catalizador y resinas uretánicas. Resultados comparables se obtuvieron también cuando en lugar de los ácidos carboxílicos, ácidos dímeros y ácidos trímeros de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 y 9 se emplearon los ácidos carboxílicos insaturados mencionados conteniendo hasta 22 átomos de carbono, sus dímeros y sus trímeros.

- 15.- Aunque se han descrito formas específicas de realización de la invención, se comprenderá, por supuesto, que la misma no se limita a ellas, ya que como lo comprenderán las personas prácticas en la materia, muchas modificaciones pueden ser efectuadas en los productos y procedimientos de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones siguientes han de amparar todas las modificaciones que están comprendidas por el verdadero espíritu y alcance de la invención.

- 20.-
- N O T A
- 25.- En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 30.- 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, caracterizado porque comprende un compuesto resinoso y una N,N-dimetilamida de un ácido carboxílico de cadena recta, como plastificante, conteniendo dicho ácido carboxílico de 18-22 átomos de carbono y al



menos un enlace doble de carbono a carbono.

5.- 2ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, según la reivindicación primera, caracterizada porque el ácido carboxílico de cadena recta es un ácido o mezcla de ácidos carboxílicos que contienen 18 átomos de carbono.

10.- 3ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, según la reivindicación primera, caracterizado porque el ácido carboxílico de cadena recta es una mezcla de ácidos derivada de resina líquida, o del aceite de linaza, soja, semillas de algodón, maíz o del maní.

15.- 4ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, según la reivindicación primera, caracterizado porque el ácido carboxílico puede ser un dímero que contenga 36 a 44 átomos de carbono, o un trímero con 54 a 66 átomos de carbono.

20.- 5ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, según la reivindicación primera, caracterizado porque la N,N-dimetilamida puede ser N,N-dimetilolamida, N,N-dimetilaraquidonamida, N,N-dimetilaleoestearamida, N,N-dimetilclupanodonamida, N,N-dimetil-licanamida, N,N-dimetil-linolamida, N,N-dimetil-linolenamida, N,N-dimetil-ricinolamida,

25.- 6ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos resinosos plastificantes, según la reivindicación primera, caracterizada porque el compuesto resinoso puede ser una resina de cloruro vinílico, una resina acrílica, una resina epoxídica curada con catalizador, o una resina uretánica.

30.- 7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS RESINOSOS PLASTIFICANTES.



Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de trece folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 26 de Diciembre de 1966.