

360350

P.- 39.772

RDCD-1191
Holub et al

SECRETARIA
REGISTRACION
CLAS C 08
EXAMEN E

Memoria descriptiva

12 DIC. 1968



para solicitar **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años

a nombre de **GENERAL ELECTRIC COMPANY**

entidad / de nacionalidad **norteamericana**

con domicilio en **1 River Road, Schenectady, N.Y. 12305,**
Estados Unidos de América

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES CURABLES
DE POLIMEROS DE VINILO"** (Clase Internacional C08f)



5 Este invento se refiere a composiciones curables de polímeros de vinilo. Más particularmente, se refiere a una composición curable que comprende, sobre un peso base, 100 partes de un polímero de vinilo y 0,1 a 50 partes del producto de reacción de un ácido monocarboxílico insaturado y una epoxi resina. La composición es útil para formar laminados.

10 Cierta número de polímeros termoplásticos tienen propiedades deseables pero generalmente su uso está limitado a causa de propiedades de tracción inadecuadas, especialmente a temperaturas elevadas o por adhesión insatisfactoria para sustratos. El polietileno, por ejemplo, es químicamente inerte y por lo tanto un buen aislante. Se utiliza ampliamente como aislante para conductores eléctricos bien directamente sobre el conductor bien como una cubierta exterior para conductores ya aislados. Muchas aplicaciones de conductores aislados con polietileno son satisfachas por el uso de polímero termoplástico. Sin embargo, hay cierto número de aplicaciones donde la resistencia mecánica a temperaturas elevadas es un requisito que no puede satisfacer el polietileno corriente. Esto es debido al hecho de que el polietileno corriente empieza a ablandarse y enseguida se deforma bajo presión o carga generalmente en el margen de 80 -125°C., exponiendo de este modo al conductor al peligro de corto-circuitos. Aunque la reticulación del polietileno se sabe que eleva su punto de fusión, el polímero reticulado a menudo tiene propiedades de tracción relativamente insatisfactorias a elevadas temperaturas.

30 Las composiciones curadas del presente invento



5 tienen características de tracción mejoradas. Además, las composiciones curadas presentes son materiales resistentes flexibles, y termoestables que exhiben buena adhesión de tracción a temperaturas elevadas. Son particularmente útiles como aislantes, obturadores, revestimientos o adhesivos y en la formación de estratificados.

10 Los polímeros de vinilo utilizados en el presente invento son comercialmente asequible. Están formados a partir de etileno y sus derivados que poseen un grupo metileno unido por un doble enlace a otro átomo de carbono que tiene la fórmula estructural $\text{CH}_2:\text{C} <$. Representativos de los polímeros de vinilo presentes, además del polietileno, son el poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polipropileno, poli(acetato de vinilo), poliisobutileno y poliestireno. Copolímeros derivados únicamente de monómeros de vinilo, tales como etileno/propileno, y copolímeros de etileno/propileno/butileno, así como copolímeros en los que por lo menos el 50% del copolímero es derivado de un monómero de vinilo, están incluidos también.

15 El polímero de vinilo está generalmente en forma sólida pero puede ser un líquido dependiendo de las propiedades de la composición particular deseada.

20 En el presente invento pueden utilizarse mezclas de polímeros. Tales mezclas pueden comprender un polímero de vinilo mezclado con un segundo polímero de vinilo o con otro tipo de polímero. Para la mayoría de las aplicaciones estas mezclas comprenden de 20-95% en peso del polímero de vinilo y desde el 5-80% en peso del segundo polímero de vinilo u otro polímero basado sobre la cantidad total de la

25 mezcla de polímero presente.

30



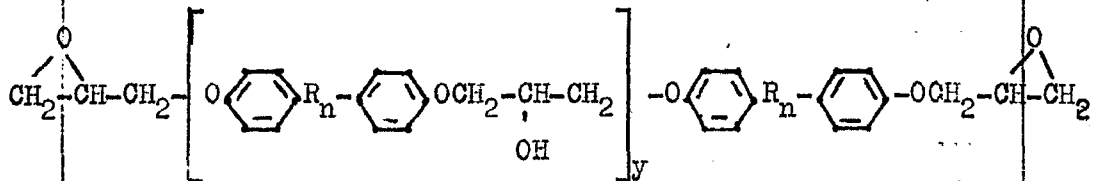
Una mezcla preferida es una compuesta de polietileno y poli(cloruro de vinilo).

El producto de reacción componente de la composición presente se forma al reaccionar un ácido monocarboxílico no saturado con una resina epóxido de cualquier manera convencional. Un método es calentar una mezcla de epoxi resina y el ácido a la temperatura de reacción en presencia de un catalizador básico durante un tiempo suficiente para completar la reacción. Ejemplos típicos de un catalizador básico son la piridina, aminas terciarias, y los hidróxidos de potasio y sodio. El tiempo de reacción y la temperatura dependen del ácido particular y de la epoxi resina. La reacción se lleva a cabo sustancialmente hasta que todo el ácido haya reaccionado con la epoxi resina. Por ejemplo, 300 partes de ácido metacrílico y 500 partes de "Epon 828", una epoxi resina obtenida a partir de la epiclorhidrina y 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano conocido como "Bisfenol-A", que tiene un equivalente de epóxido de 185-192, puede ser hecho reaccionar en presencia de 0,5 partes de piridina a una temperatura de 80°C en aproximadamente 1 hora. La epoxi resina presente es preparada a partir de las haloidrinas polifuncionales tales como epiclorhidrina y fenol o fenoles polivalentes. Estas resinas son bien conocidas y comercialmente asequibles. Fenoles típicos útiles en la preparación de la resina son resorcinol y varios bisfenoles que resultan de la condensación del fenol con aldehídos y cetonas tales como formaldehído, acetaldehído y acetona. Representativos de los bisfenoles son 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano (conocido como Bisfenol-A); 4,4'-dihidroxidifenilsulfona; 4,4'-dihidroxi bifenilo;



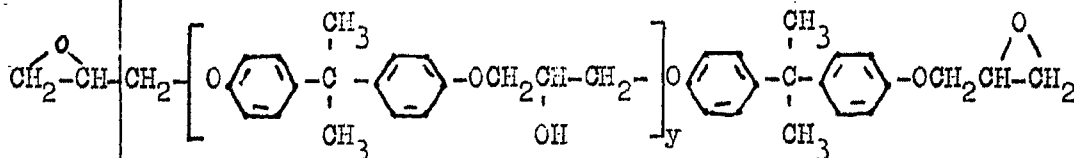
4,4'-dihidroxi difenilmetano; óxido de 2,2'-dihidroxi difenilo etc.

La epoxi resina utilizable para la mayoría de las aplicaciones de formar el producto de reacción utilizado en la práctica del presente invento corresponde a la fórmula general



donde R es un radical divalente elegido del grupo que consiste en radicales de alcoholeno saturados de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, oxígeno, y el grupo sulfona, y es 0 ó un entero que tiene el valor de hasta 25 y n es 0 ó 1. Específicamente, R puede ser metileno, etileno, propileno, isopropileno, isopropilideno, butileno, isobutileno, etc.

La epoxi resina más común de este tipo es el producto de reacción de epíclorhidrina y Bisfenol-A que corresponde a la fórmula estructural

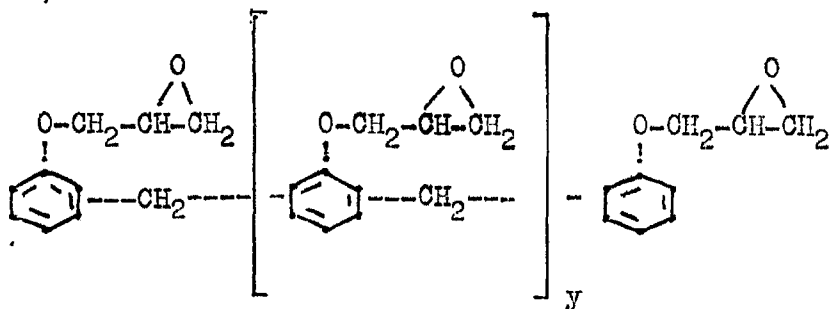


donde y tiene el significado dado anteriormente.

La epoxi resina presente puede ser también una epoxi resina de novolaca. Estas resinas son comercialmente asequibles y corresponde a la fórmula



5

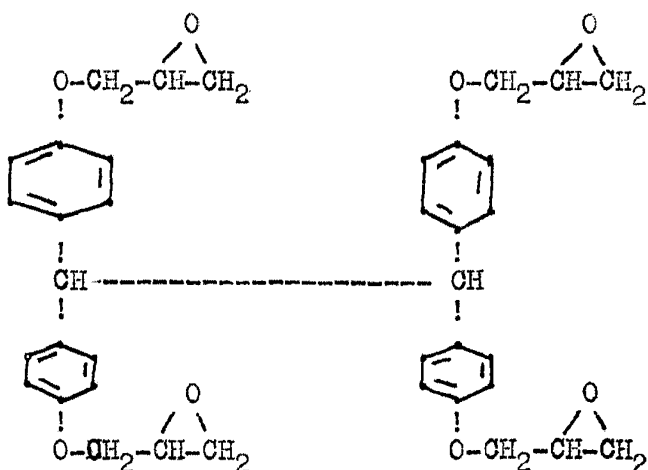


donde y tiene el valor dado anteriormente.

10

Una epoxi resina que es obtenida a partir de tetrafenilolctano y apiclorhidrina es también adecuada y corresponde a la fórmula

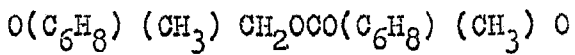
15



20

25

Epoxi resinas que son olefinas epoxidadas pueden también utilizarse en el presente invento. Un ejemplo de una resina tal es un carboxilato diepóxido de dicitclohexano que tiene la fórmula



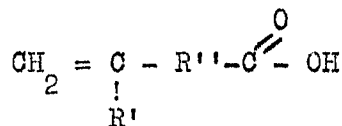
30

Otros ejemplos incluyen dióxido de vinil ciclohexano y dióxido de dipenteno.



La epoxi resina presente puede ser líquida o sólida. Generalmente tiene un equivalente de epóxido del orden de 100 a 4000 y preferiblemente de 150 a 450. El peso equivalente de epóxido es el peso en granos de resina que contiene un equivalente grano de epóxido.

Cualquier ácido monocarboxílico no saturado puede utilizarse para obtener el componente de producto de reacción. Un ácido adecuado corresponde a la fórmula



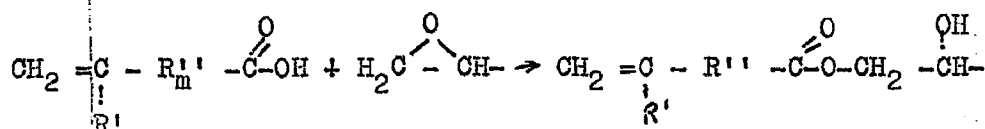
donde R' es un radical monovalente elegido del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alcoholilo de 1 a 8 átomos de carbono, un átomo de halógeno y un radical aromático, R'' es un radical divalente de hidrocarburo alifático saturado de desde 1 hasta 3 átomos de carbono y M es 0 ó 1. R' por ejemplo, puede ser metilo, etilo, propilo, fenilo, cloro, etc. Ejemplos típicos de R'' incluyen metileno, etileno, etc. Representativos de estos ácidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido α -fenilacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido vinilacético, etc.

La cantidad de ácido utilizada para reaccionar con la epoxi resina depende de si todos los grupos epoxido de la resina van a reaccionar. Si se desea sustancialmente reacción completa, deben utilizarse cantidades sustancialmente estequiométricas del ácido no saturado y epoxi resina. Sin embargo, cuando se desea retener algunos grupos epoxido en el producto de la reacción como lugares de reacción adicionales, del ácido será utilizado en cantidad menor a



la estequiométrica, es decir, generalmente no menos del 50% de la cantidad estequiométrica.

Aunque la reacción del ácido no saturado con la epoxi resina es compleja y no bien conocida, se cree que el ácido reacciona con el grupo epoxi de la resina para formar un grupo hidroxilo secundario. El ácido también introduce lugares de insaturación en el producto de reacción. En forma simplificada, utilizando solamente el grupo epóxido de referencia, puede presentarse como sigue:



donde R' y R'' y m tienen los significados anteriores.

La cantidad de producto de reacción utilizada en la composición presente puede variar ampliamente dependiendo de los resultados particulares deseados. Composiciones que contienen el producto de reacción en cantidades desde 0,1 hasta 50 por ciento en peso, del polímero de vinilo son útiles. Cantidades del producto de reacción oscilando desde 0,5 hasta 10 % en peso, del polímero de vinilo son satisfactorias para la mayoría de las aplicaciones.

Para preparar la composición curable, puede utilizarse una técnica convencional para producir una buena mezcla del polímero de vinilo y el producto de la reacción del ácido no saturado y la epoxi resina. Por ejemplo, los componentes pueden ser mezclados moliéndolos en caliente en un molino o en un mezclador Banbury. Si la fuente de radicales libres es un peróxido orgánico, puede ser mezclado con los otros componentes al mismo tiempo.



La composición es luego configurada por un método convencional a la forma deseada antes del curado. La composición conformada es curada por un mecanismo de radical libre, y puede utilizarse cualquier fuente de radicales libres. Por ejemplo, un peróxido orgánico puede utilizarse tan bien como una radiación de ionización de elevada energía.

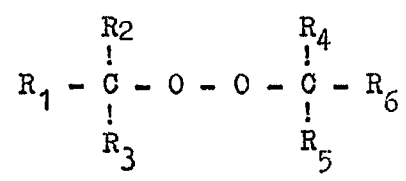
Se cree que los radicales libres reaccionan con las porciones de éster no saturado del producto de la reacción para insertar el producto de la reacción en el polímero de vinilo. Esto da lugar a un retículo de gel tridimensional que convierte un material la composición termoestable. Los grupos hidroxilo secundarios y el grupo epóxido residual presentes en la composición curada se cree que aumentan la adhesividad de la composición al sustrato. Para curar una composición conformada que contiene un peróxido orgánico, es necesario solamente que sea calentada a la temperatura de descomposición del peróxido durante un periodo de tiempo suficiente para descomponer el peróxido.

La composición conformada que no contiene ninguna fuente de radicales libres puede también ser curada sometiéndola a una radiación de ionización. Cualquier fuente convencional de radiación de ionización puede utilizarse. Los varios tipos de radiación de ionización y aparatos adecuados para proporcionar la radiación de ionización de alta energía, por ejemplo, electrones de alta energía, están más particularmente descritos en Lawton y otros patente de U.S. número 2.997.418 expedida el 22 de agosto de 1.961, y concedida al mismo concesionario que el presente invento. Por referencia a esta patente se han hecho parte de las descrip-



ciones de la presente solicitud. En general la energía de los electrones empleados en la práctica de este invento pueden oscilar desde alrededor de 50.000 electrones-voltio hasta 20.000.000 de electrones-voltio o más alta, dependiendo de la clase de materiales que son irradiados. El valor al cual la infusibilidad y la insolubilidad moderadas de la composición en el material irradiado varía generalmente desde 1×10^6 e.q.R. hasta 1×10^8 e.q.R.

La composición conformada que no contiene ninguna fuente de radicales libres puede también curarse calentándola en el aire. En este caso el oxígeno atmosférico proporciona los radicales libres que efectúan un curado de la composición. Representativos de los peróxidos orgánicos que pueden utilizarse como fuente de radicales libres en la presente composición es el peróxido de di-(α -cumilo) o peróxido de(bis-(α -dimetilbencilo) como también se le conoce.) Son preferidos peróxidos orgánicos que tienen un punto de descomposición por encima de aproximadamente 100°C a fin de minimizar la pérdida del contenido en peróxido efectivo cuando se emplean temperaturas de molienda elevadas. Una clase de peróxidos que es especialmente efectiva para producir la deseada reticulación u el logro de un producto curado de propiedades mejoradas son los peróxidos de di(aralcohílo) de fórmula



donde R_1 es aralcohílo, R_2 , R_3 , R_4 , y R_5 son hidrógeno o



12

5 grupos alcoholilo con menos de 4 átomos de carbono, y R_6 es aralcoholilo. R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden ser todos ellos iguales o cada uno de ellos puede ser un grupo diferente o dos o más cualesquiera de ellos, pueden ser iguales o diferentes. Semejantemente, R_1 y R_6 pueden ser grupos aralcoholilo iguales o diferentes. Entre tales peróxidos pueden ser mencionados, por ejemplo, peróxido de dibencilo, peróxido de bis-(alfa-metilbencilo), peróxido de bis-(alfa-etilbencilo), peróxido de bis-(alfa-propilbencilo), peróxido de bis-(alfa, alfa-dimetil-p-isopropilbencilo), peróxido de bis-(alfa, alfa-dimetil-p-metilbencilo), etc. Ejemplos adicionales de las agrupaciones que pueden representar a R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 y ejemplos de otros peróxidos dentro del alcance de la fórmula de peróxido anterior pueden encontrarse especificados en la patente de U.S. 2.826.570, expedida el 11 de marzo de 1958.

15 La cantidad de componente de peróxido orgánico utilizada en la composición presente puede variarse ampliamente. Generalmente, el peróxido puede utilizarse en una cantidad de alrededor de 0,1 a 10 por ciento en peso del componente de polímero de vinilo siendo preferidas cantidades de 0,1 a alrededor de 5 por ciento, en peso. Cantidades de peróxido en más del 10 por ciento generalmente causan el desarrollo de materiales volátiles que pueden disminuir la adherencia a los sustratos.

20 Materiales de carga, pigmentos y colorantes pueden utilizarse en la composición presente. Los materiales de carga pueden estar en forma de partículas o de fibras. Materiales de carga típicos son cerámicas triturada, dióxido de titanio, sílice, mica, arcillas tratadas, negro de

12 DIC



carbón, carbonato cálcico, silicato magnésico fibroso, cuarzo, criolita, cemento Portland y polvos metálicos tales como polvo de hierro, polvo de aluminio y polvo de cobre. La cantidad de material de carga utilizado depende de las propiedades deseadas de la composición particular; Material de carga en cantidades hasta alrededor de 200 por ciento en peso, del polímero de vinilo son satisfactorias para la mayoría de las aplicaciones.

En la preparación de las presentes composiciones para los diversos usos, pueden ser incluidos pigmentos y otros materiales que modifican que no tienen un efecto perjudicial importante sobre las propiedades de la composición curada tales como antioxidantes, estabilizadores al calor y lubricantes. La preparación y el curado por calor de las composiciones pueden variarse ampliamente. Así, las temperaturas de curado pueden variar desde 125 hasta 250°C, para tiempos del orden de 1 minuto a 2 horas o más. Pueden usarse presiones de moldeo desde 0,35 kg/cm² hasta 350 gk/cm² o más. Pueden emplearse cualesquiera medios convencionales de moldeo tales como moldeo de compresión, extrusión, inyección, etc.

La composición curada del presente invento puede utilizarse en diversas aplicaciones particularmente en las que es un requisito la resistencia a elevadas temperaturas. Además de aislar conductores eléctricos, por ejemplo, conductores de cobre, conductores de aluminio, aleaciones de cobre y aluminio, etc., también pueden ser aisladas barras de autobús. Estas composiciones pueden ser utilizadas para propósitos de encapsulación, por moldeo de la composición presente alrededor de diversos aparatos eléctricos que ne-

9.12.68



cesitan resistencia al calor. La estabilidad al calor de estas composiciones la hace útiles con miras a empaquetamiento o para usocomo aisladores térmicos. La buena adhesividad a los diversos sustratos de las composiciones curadas presentes las hacen especialmente útiles en la producción de estratificados.

Con el fin de que los expertos en la técnica puedan comprender mejor cómo puede ser practicado el presente invento, los siguientes ejemplos se dan como vía de ilustración y no como vía de limitación. Todas las partes utilizadas aquí son en peso a menos que se establezca otra cosa.

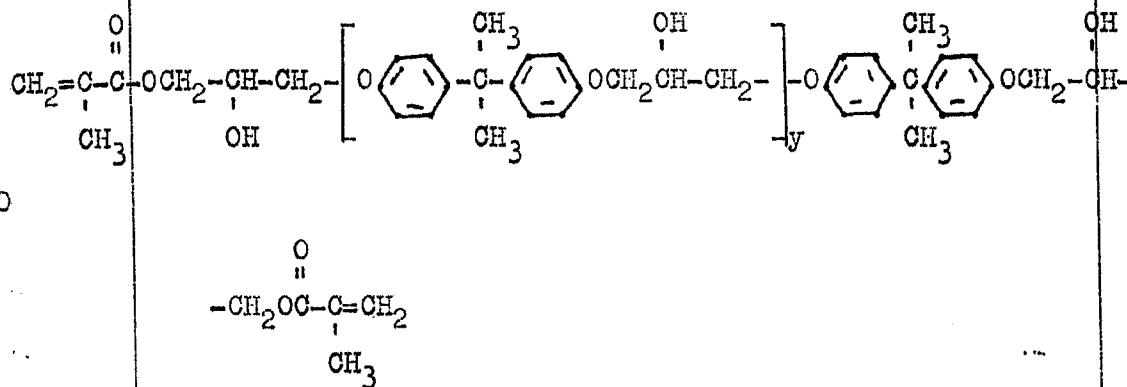
La resistencia a la peladura en los siguientes ejemplos ilustra la fuerza de unión y fué llevada a cabo como sigue: Una hoja de aluminio de 1,5 mm de espesor, fué tratada para separar la materia extraña de su superficie de laminación tratando la superficie con chorro de arena, separando cualquier grasa con un lavado de acetona, lavando con agua para separar el exceso de arena, y secándola. Fué preparado un estratificado interponiendo la muestra de polímero entre las superficies limpias de las dos hojas de aluminio, colocando el conjunto en una prensa que tenía espaciadores de 3,2 mm a fin de preparar un estratificado de 6,35 mm de espesor. El estratificado fué prensado a 155°C durante 30 minutos a aproximadamente 70 kg/cm². Las resistencias a la peladura reales fueron medidas cortando bandas de 2,54 cm. de ancho del estratificado, pelando, en lo posible, alrededor de 3,81 cm. del aluminio por un solo lado de la muestra de polímero hasta un punto a 100° del resto del estratificado, insertando una porción del



extremo de aluminio pelado del resto del estratificado en la mordaza opuesta del probador de Instron, y luego observando la resistencia mecánica de la unión expresado en kg/cm de ancho después de que la mitad de la muestra ha sido separada por el probador, partiendo de la peladura inicial de 3,81 cm.

En los siguientes ejemplos tabulados nos. 1 - 31 fué utilizado un producto de reacción líquido que es útil comercialmente bajo la marca registrada "Epocryl Ell".

Este producto se prepara por reacción de ácido metacílico con una epoxi resina "Epon 828". La "Epon 828" es una resina líquida formada a partir de la reacción de epiclorhidrina y Bisfenol A, y tiene un equivalente de epóxido de 185-192 y un peso molecular medio de 380. La Epocryl Ell se cree que tiene la siguiente fórmula



donde $y = 0, 15$.

Los componentes que forman cada muestra de la Tabla I fueron amasados a 120°C hasta que se obtuvo una mezcla perfecta, generalmente de 10 a 20 minutos. La mezcla caliente fué colocada entre dos láminas de hoja de aluminio que fueron recubiertas con anterioridad con un agente de desprendimiento. El material compuesto que resulta



5
 fué colocada en una prensa y curada a 155°C durante 30 minutos, bajo una presión de 70 kg/cm². Los espaciadores en la prensa fueron ajustados de manera que produjeran una muestra de película de 30 milésimas de espesor: Después de enfriar a la temperatura ambiente, la composición de curado fué separada y fueron determinadas sus propiedades de tracción.

TABLA I

		Número de muestra (Partes en peso)					
		1	2	3	4	5	6
10	Poliétileno ("Alathon 10", peso molecular 22.000, densidad 0,923 a 25°C)	20	20	20	20	20	20
	Dióxido de titanio (calidad para pigmento)	20	20	20	20	20	20
15	"Epocryl E11" (producto de reacción del ácido metacrílico/epoxi resina "Epon 828")	--	1	--	2	1	2
	peróxido de di-(alfa-cumilo)	--	--	0,4	--	0,4	0,4
<u>Propiedades a 25°C</u>							
20	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	144,2	127,4	105,7	130,69	197,4	193,2
	Alargamiento, por ciento	33	30	93	25	203	200
<u>Propiedades a 100°C</u>							
25	Resistencia a la tracción kg/cm ²	22,61	20,58	58,03	22,33	85,63	81,34
	Alargamiento, por ciento	88	30	513	20	259	250
	Resistencia a la peladura (kg/cm de ancho)	--	0,36	0,36	--	2,16	

30



12 01

Las muestras nos. 5 y 6 de la Tabla I ilustran claramente las notablemente mejores propiedades de tracción de la composición curada del presente invento, especialmente a elevadas temperaturas. La muestra No. 5 muestra también la adhesión mejorada obtenida por la presente composición.

Las muestras en las Tablas II y III fueron preparadas y curadas de la misma manera a como se estableció en la Tabla I, Los componentes utilizados para preparar las muestras de las Tablas II y III fueron los mismos que los de la Tabla I excepto que fué utilizado un polietileno de diferente peso molecular y densidad.



TABLA II

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>			
		<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
5	Poliétileno ("Epoleno C13", peso molecular 10.000, densidad 0,912 a 25°C)	100	100	100	100
	Dióxido de titanio (calidad para pigmento)	100	100	100	100
10	Epocryl E11 (producto de reacción de ácido metacrílico/epoxi resina "Epon 828")	---	5	---	5
	peróxido de di-(alfa-cumilo)	---	---	2	2
<u>Propiedades a 25°C</u>					
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	95,2	72,8	94,5	122,5
15	Alargamiento, por ciento	25	25	30	145
<u>Propiedades a 100°C</u>					
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	0,28	0,14	0,28	25,9
	Alargamiento, por ciento	25	35	50	250
20	Resistencia a la peladura kg/cm de ancho	<0,18	<0,18	0,54	2,7
25					
30					



124

TABLA III

	Número de muestra (Partes en peso)			
	11	12	13	14
5				
	Poliétileno ("Epoleno C10", peso molecular 7.000, den sidad 0,908 a 25°C)			
	100	100	100	100
10				
	Dióxido de titanio (calidad para pigmento)			
	100	100	100	100
	Epocryl E11 (Producto de reacción de ácido metacrílico(epoxiresina "Epon 828")			
	---	5	---	5
	peróxido de di-(alfa- cumilo)			
	---	---	2	2
15	<u>Propiedades a 25°C</u>			
	Resistencia a la trac ción kg/cm ²			
	75,6	61,6	78,4	91,0
	Alargamiento, por ciento			
	25	25	30	70
	<u>Propiedades a 100°C</u>			
20	Resistencia a la trac ción kg/cm ²			
	0,21	0,49	0,49	0,75
	Alargamiento, por ciento			
	20	25	205	420
	Resistencia a la peladu ra kg/cm de ancho			
	< 0,18	< 0,18	1,26	1,62

25

30

10.12.68



Las muestras 10 y 14 de las Tablas II y III, respectivamente, ilustran claramente las notablemente mejores propiedades producidas por la composición del presente invento.

5

Las Tablas IV y V ilustran las propiedades obtenidas con ciertos copolímeros de vinilo. Las muestras en las Tablas IV y V fueron preparadas y curadas de la misma manera establecida para las muestras de la Tabla I excepto que la temperatura de mezclado para los ejemplos de la Tabla IV oscilaban desde 140-150°C, y las muestras de la Tabla V fueron mezcladas a la temperatura ambiente.

10

15

20

25

30



TABLA V

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>			
		<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
5	Terpolímero Etileno-propileno-1,4-hexadieno ("Nordel")	100	100	100	100
	Dióxido de titanio (calidad para pigmento)	100	100	100	100
10	Epocril Ell (producto de reacción de ácido metacrílico (epoxi resina "Epon 828"))	---	---	5	5
	peróxido de di-(alfa-cumilo)	---	2	---	2
<u>Propiedades a 25°C</u>					
15	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	5,6	83,3	4,55	10,45
	Alargamiento, por ciento	630	600	310	300

20 Las muestras nos. 16 y 18 de la Tabla IV, y la muestra nº 22 de la Tabla V, muestran las propiedades de tracción mejoradas de las presentes composiciones.

25 En la Tabla VI fué usada una mezcla de poli(cloruro de vinilo) y polietileno. Las muestras de la Tabla VI fueron preparadas y curadas de la misma manera establecida para la Tabla I excepto que fueron mezclados con anterioridad poli(cloruro de vinilo), polietileno y el Epocryl Ell a una temperatura de 140°C y peróxido de di(alfa-cumilo) fué amasado en la mezcla a una temperatura de 120°C.



TABLA VI

	<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>		
	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
Poli(cloruro de vinilo) ("Geon 101")	50	50	50
Polietileno ("Alathon 10", peso mo- lecular 22.000, densi- dad 0,923 a 25°C)	50	50	50
"Epocryl E11" (producto de reacción de ácido metacrílico/ epoxi resina "Epon 828").	--	5	10
peróxido de di-(alfa- cumilo)	1	1	1
<u>Propiedades a 25°C</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	114,1	198,1	213,5
Alargamiento, por ciento			
<u>Propiedades a 100°C</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	17,5	27,65	35,35
Alargamiento, por ciento	50	135	165

25 Puesto que fué utilizada una mezcla de dos polí-
meros distintos en la Tabla VI, las buenas propiedades de
tracción mostradas por la muestra Nos. 24 y 25 son notables.
El Epocryl E11 en estas dos muestras parecía mejorar la
compatibilidad de los dos polímeros.

30 En la Tabla VII las muestras fueron preparadas
y prensadas de la misma manera que se estableció para las
muestras de la Tabla I excepto en que no se utilizó peróxido.



Cada muestra prensada fué irradiada con electrones de elevada energía a una dosis de radiación de 20×10^6 eq. R. Las propiedades de tracción de las muestras curadas fueron determinadas luego.

5

TABLA VII

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>			
		<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
10	Poliétileno ("Epolene C13", peso molecular 10.000, densidad 0,908 a 25°C)	100	100	---	---
	Poliétileno ("Epolene C10", peso molecular 7.000, densidad 0,908 a 25°C)	---	---	100	100
15	Cuarzo triturado ("Min-U-Sil" tamaño medio de partícula 5 micras)	100	---	100	---
	Cuarzo triturado ("Min-U-Sil", tamaño medio de partícula 10 micras)	---	100	---	100
20	"Epocryl E11" (producto de reacción de ácido metacrílico/epoxi resina "Epon 823")	5	5	5	5
	<u>Propiedades a 25°C</u>				
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	134,05	123,06	96,95	108,5
	Alargamiento, por ciento	10	15	10	15
25	<u>Propiedades a 100°C</u>				
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	24,57	13,37	3,76	3,99
	Alargamiento, por ciento	100	90	90	113

30



12.12.68

5 Estas composiciones irradiadas son útiles para fines de empaquetamiento y para fabricar cintas eléctricamente aislantes para enrollar alrededor de los conductores eléctricos como aislantes. Tales composiciones irradiadas pueden utilizarse también como aislamiento de ranuras en motores.

10 Las muestras de la Tabla VIII fueron preparadas y curadas de la misma manera que se estableció para las muestras de la Tabla I excepto en que la temperatura de mezclado fué 130°C.



TABLA VIII

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>	
		<u>30</u>	<u>31</u>
5	Copolímero Etileno-Butano ("Marlex 5065")	100	100
	Dióxido de titanio (grado de pigmento)	100	100
10	Epocryl E11 (Producto de reacción de ácido metacrílico/epoxi resina /"Epon 828")	---	5
	peróxido de di-(alfa- cumilo)	2	2
<u>Propiedades a 25°C</u>			
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	180,6	187,6
15	Alargamiento, por ciento	<10	80
<u>Propiedades a 100°C</u>			
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	59,5	93,8
	Alargamiento, por ciento	40	180

20

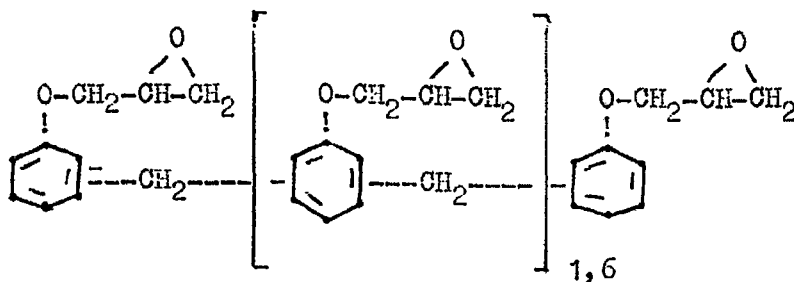
La muestra nº 31 de la tabla VIII muestra las mejores propiedades de tracción obtenidas por la presente composición. Específicamente, refleja mejorada adhesividad polímero-carga para producir un polímero cargado, más tenaz, más flexible.

25

En las muestras nos. 32 y 33 de la Tabla IX el producto de reacción líquido del ácido acrílico y una epoxi resina de novolaca fué utilizado.

30

La resina de novolaca tenía un equivalente de epóxido de 180 y corresponde a la fórmula



10 Para preparar el producto de reacción, se disolvieron 50 gramos de resina de novolaca en 70 gramos de tolueno. A esta solución se añadió 0,1 g. de hidroquinona como estabilizador y 0,5 g. de piridina como catalizador básico. La solución resultante fué calentada a 80°C y fueron añadidos 20 gramos de ácido acrílico a la solución caliente que luego fué hervida a reflujo. Después de una hora fué

15 parado el reflujo, y el tolueno fué separado bajo vacío.

Las muestras 32 y 33 fueron preparadas y curadas de la misma manera que se estableció para las muestras de la Tabla I.

20

25

30



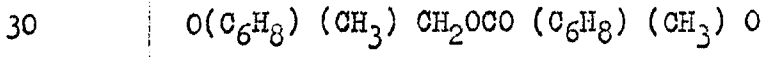
12 D

TABLA IX

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>	
		<u>32</u>	<u>33</u>
5	Poliétileno ("Alathon 10"), peso molecular 22.000, densidad 0,923 a 25°C)	40	--
	50 partes en peso, Poli (cloruro de vinilo)(Geon 101)/50 partes en peso, polietileno clorado (25% de cloro)	--	100
10	Dióxido de titanio (calidad para pigmento)	40	---
	Producto de reacción ácido acrílico/epoxi novolaca	4	5
	peróxido de di-(alfa-cumilo)	0,8	1,0
15	<u>Propiedades a 25°C</u>		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	154,0	163,1
	Alargamiento, por ciento	27	22
	<u>Propiedades a 100°C</u>		
20	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	51,8	48,3
	Alargamiento, por ciento	110	100

25 En la muestra N^o 34 de la Tabla X, fué utilizado un producto de reacción de ácido acrílico y una resina epoxidada que tiene un equivalente a epóxido de 153,8

La poliolefina epoxidada era un carboxilato diepóxido de dicitclohexano (Unox Epoxide 201) que tiene la fórmula





Para formar el producto de reacción, fueron mezclados 103 gramos del carboxilato diepóxido de dicitlohexano con 200 gramos de benceno anhidro. A este se había añadido 0,2 gramos de hidrquinona como estabilizador y 1,0 g de piridina como catalizador básico. Esta mezcla fué calentada a 85°C y fueron añadidos 73 g de ácido acrílico a la solución caliente que fué acto seguido calentada a 85°C durante una hora. Al cabo de este tiempo, se paró el calentamiento, y el benceno fué expulsado bajo vacío. El análisis infrarrojo del producto de la reacción demostró la presencia de grupos acrílicos con solamente un pequeño porcentaje de grupos epóxido remanentes

La muestra N° 34 fué preparada y curada de la misma manera que se estableció para los ejemplos de la Tabla I.

TABLA X

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>
		34
5	Poliétileno ("Alathon 10", peso mole- cular 22.000, densidad	
	0,923 a 25°C	40
	Dióxido de titanio cali- dad para pigmento	40
10	Producto de reacción de ácido acrílico/carboxilato diepóxido de dicitclohexano	4
	peróxido de di-(alfa-cumilo)	0,8
<u>Propiedades a 25°C</u>		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	147,7
15	Alargamiento, porcentaje	67
<u>Propiedades a 100°C</u>		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	54,46
	Alargamiento, porcentaje	190

20

En las muestras nos. 35 y 36 de la Tabla XI, fué utilizado "Epocryl E11", el producto de reacción utilizado en la muestra N^o 1. Las muestras nos. 35 y 36 fueron preparadas y curadas de la misma manera que se estableció para las muestras de la Tabla 1 excepto que el poli(cloruro de vinilo) y el Epocryl E11 fueron amasados previamente a una temperatura de 140°C y el peróxido de di-(alfa-cumilo) fué amasado con la mezcla a una temperatura de 120°C.

25

30



TABLA XI

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>	
		35	36
5	Poli(cloruro de vinilo) (Geon 101)	100	100
	Epocryl E11 (producto de reacción de ácido metacrílico/epoxi resina "Epon 828")	--	10
10	peróxido de di-(alfa- cumilo)	1	1
	<u>Propiedades a 25°C</u>		
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	564,2	626,5
	Alargamiento, porcen- taje	21	28
	<u>Propiedades a 100°C</u>		
15	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	44,1	143,3
	Alargamiento, porcen- taje	106	229

20 Las muestras nos. 37 y 38 de la Tabla XII fueron preparadas y curadas de la misma manera que se estableció para las muestras de la Tabla I excepto que la temperatura de mezclado fué 135°C.

25

30



TABLA XII

		<u>Número de muestra (Partes en peso)</u>	
		<u>37</u>	<u>38</u>
5	Poliétileno ("Marlex 5002", densidad 0,950, Índice de fusión 0,2)	100	100
	Epocryl E11 (producto de reacción de ácido metacrílico/epoxi resina "Epon 828")	--	10
10	peróxido de di-(alfa- cumilo)	1	1
	<u>Propiedades a 25°C</u>		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	316,82	365,54
	Alargamiento, por ciento	343	300
15	<u>Propiedades a 100°C</u>		
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	131,11	159,04
	Alargamiento, por ciento	320	400

202

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 19 de enero de 1.960, bajo el número 699.059, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30



N O T A

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

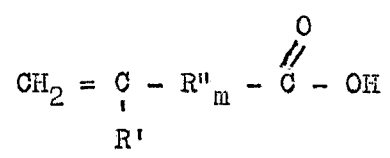
5

1.- Un procedimiento para preparar composiciones curables de polímero de vinilo caracterizado por formar una mezcla que comprende sobre una base ponderal 100 partes de un polímero de vinilo y 0,1 a 50 partes del producto de reacción de un ácido monocarboxílico no saturado y una resina epoxídica.

10

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el ácido corresponde a la fórmula .

15

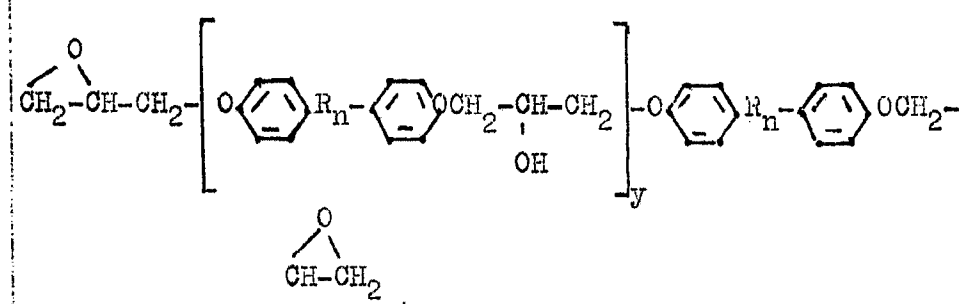


donde R' es hidrógeno, un radical alcoholilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, o un radical aromático, R'' es un radical divalente de hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y m es 0 ó 1.

20

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 en el cual la resina epoxídica corresponde a la fórmula general

25

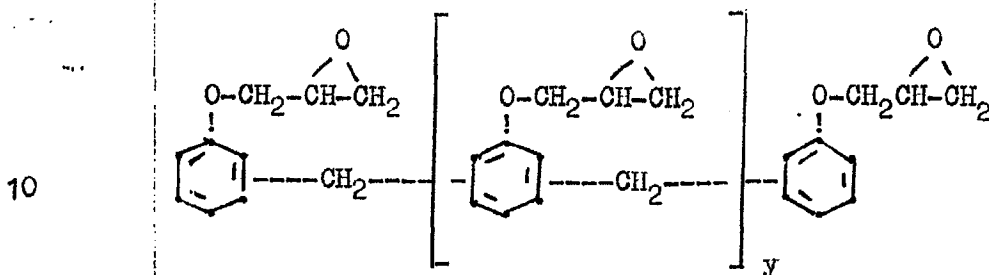


30



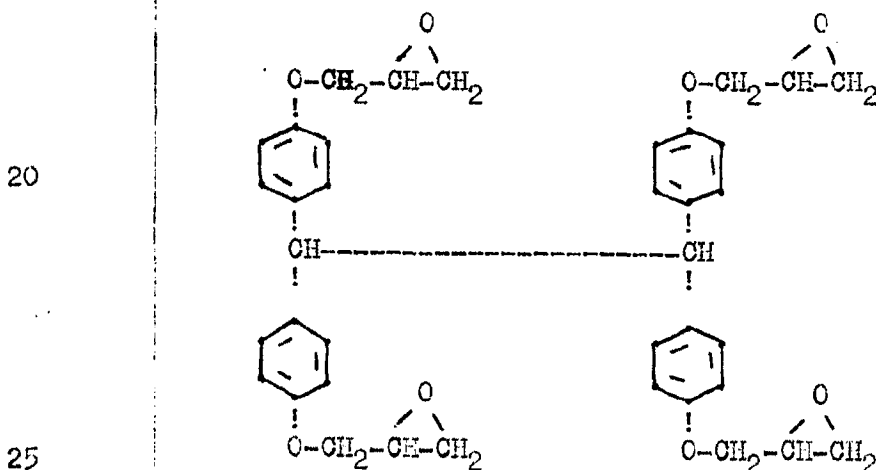
donde R es un radical alcohileno saturado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, oxígeno o el grupo sulfona, y es un entero que tiene el valor de 0 a 25, y n es 0 ó 1.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 en el cual la resina epoxídica corresponde a la fórmula



donde y es un entero que tiene el valor de 0 a 25.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 en el cual la resina epoxídica corresponde a la fórmula



6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual comprende además, de 0,1 a 10 por ciento en peso de un peróxido orgánico como agente de curado.



7.- Un procedimiento para curar la composición obtenida según el procedimiento de la reivindicación 6, caracterizado porque el curado se lleva a cabo por calentamiento de dicho composición.

5 8.- Un procedimiento para curar la composición obtenida según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el curado se lleva a cabo irradiando dicha composición con radiación ionizante.

10 9.- Un procedimiento para preparar un estratificado que comprende prensar una capa compuesta de la composición curable obtenida según las reivindicaciones 1 a 6 contra una capa de metal y curar la capa de la composición curable por calentamiento o irradiación.

15 10.- Un procedimiento para preparar composiciones curables de polímero de vinilo.

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

20 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 DIC. 1968

P.A.

Alberto de Elzabur
por Poder