

438.080

PATENTE DE INVENCION

Case No. 36-E.

Int. Cl.:	C09F

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE CLORURO  
DE POLIVINILO CURABLES POR RADIACION IONIZANTE.

---

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY., entidad  
norteamericana, residente en 1200 Firestone  
Parkway, Akron, Ohio 44317, EE.UU. de A.

---

Esta invención se relaciona con un procedimiento para  
preparar composiciones de cloruro de polivinilo. Más particular-  
mente, se relaciona con un procedimiento para preparar composi-  
ciones reticulables o curables en donde los promotores  
5 de reticulación son derivados insaturados de ácido acrí-  
lico o metacrílico que no habían sido utilizados con

anterioridad para esta finalidad. La invención es particularmente aplicable a la preparación de revestimientos de alambres y de formas flexibles y rígidas, tales como tubos y varillas que pueden formarse por extrusión, o partes ligeras de máquinas y alojamientos que se moldean normalmente.

El cloruro de polivinilo consiste en un polímero bien caracterizado y ampliamente utilizado. Se ha usado en una gran variedad de aplicaciones comerciales, continuando su utilización. Por ejemplo, ha sido moldeado para formar cubiertas y alojamientos para numerosos artículos, incluyendo teléfonos, limpiadores en vacío, motores eléctricos y similares. Se ha empleado en el revestimiento de alambres y como sustituto para tubos metálicos en aquellos casos en donde no se exponga a calor prolongado o excesivo.

Las propiedades del cloruro de polivinilo se pueden mejorar por curado. Dichas propiedades mejoradas incluyen una mejor resistencia a la tracción, mayor módulo a elevadas temperaturas, superior resistencia al deslizamiento, flujo y distorsión a temperaturas elevadas y mejor resistencia a la abrasión. Más específicamente, cuando el cloruro de polivinilo se emplea como un revestimiento de alambres, el curado mejora la resistencia a través del corte en caliente, imparte mejor resistencia a los daños causados por contacto con suelda caliente o con el hierro de suelda y permite el empleo de revestimientos relativamente más delgados debido a la resistencia a la abrasión y solidez mejoradas. En los tubos, las mejoras incluyen una mejor resistencia a la rotura a temperatura elevada, mejor resistencia a la expansión y distorsión bajo carga y mejor resistencia a los disolventes y productos químicos.

El curado se efectúa mediante la formación de retículas entre moléculas poliméricas adyacentes. La reticulación se induce normalmente por la presencia de un generador de radicales libres, tal como un compuesto azo o un peróxido.

Se han realizado ciertos intentos para inducir la reticulación utilizando radiación de alta energía. Sin embargo, se ha encontrado que el cloruro de polivinilo se degrada a una velocidad más rápida que a la que se reticula cuando se somete a energía de radiación a un nivel suficientemente elevado para inducir reticulación. Para evitar ésta dificultad, la técnica ha puesto en práctica de forma incrementada los llamados promotores de reticulación, tanto directos como indirectos. Los promotores de reticulación directos son compuestos insaturados tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol y ftalato de dialilo que, bajo la influencia de energía de radiación, se introducen directamente en la estructura de la molécula final. Los promotores indirectos son normalmente compuestos halogenados, tal como tetracloruro de carbono, que parece ser no llegan a formar un segmento en las moléculas reticuladas finales. En cualquier caso, la función de los promotores consiste en permitir el curado de las composiciones de cloruro de polivinilo a una dosis total de radiación suficientemente baja para que el cloruro de polivinilo se cure a una velocidad más rápida que a la que se degrada.

Los agentes reticulantes actualmente conocidos no son completamente satisfactorios por diversas razones.

5 Por ejemplo, aquellos reticulantes que incluyen un grupo ali-  
lo, tal como cianurato de trialilo, si bien constituyen una  
mejora, requieren todavía niveles de energía indeseablemente  
elevados para la reacción de reticulación. Con frecuencia  
existe una pérdida de resistencia al impacto en el producto  
final.

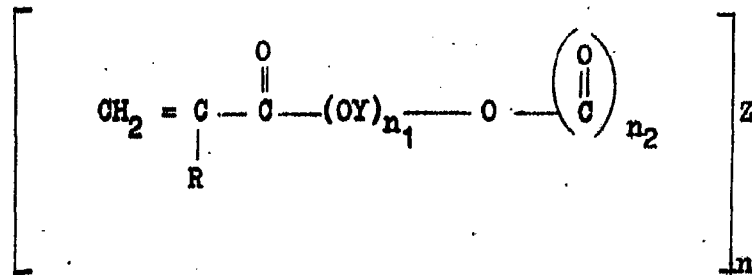
10 Los productos producidos por reticulación por ra-  
diación manifiestan frecuentemente una estabilidad térmica  
y una estabilidad al envejecimiento por calor, indeseablemen-  
te bajas. Esto ha sido atribuido a los daños producidos por  
irradiación de electrones durante la reticulación a causa de  
los elevados niveles de energía necesarios, incluso cuando  
se utilizan promotores de reticulación. La técnica ha inten-  
15 tado salvar este problema mediante la adición de absorbedo-  
res de energía para proteger al cloruro de polivinilo de los  
daños por radiación. Desafortunadamente, se ha encontrado que  
el uso de absorbedores de energía disminuye la velocidad de  
reticulación. Esto constituye un serio problema en la pro-  
20 ducción en masa moderna.

25 Se ha descubierto ahora nuevas composiciones cu-  
rables de cloruro de polivinilo que alivian prácticamente los  
problemas de la técnica anterior, e incluyen una clase de  
promotores de reticulación que hasta el presente no han sido  
descritos, para dicha finalidad. El estado de éstas compo-  
siciones hacen posible la producción de nuevos productos ta-  
les como revestimientos aislantes para alambres, artículos de  
moldeo en forma de tubos y similares, que se caracterizan por  
unas propiedades mejoradas, particularmente estabilidad térmi-  
ca, estabilidad al envejecimiento por calor, resistencia al  
30 impacto y resistencia a la absorción de agua a temperaturas

elevadas.

El término "cloruro de polivinilo" tal y como se emplea en la descripción de esta invención, se refiere a homopolímeros y copolímeros preparados a partir de cloruro de vinilo solo o junto con otros comonómeros, particularmente alfa-olefinas tal como etileno y propileno, éteres vinílicos y ésteres vinílicos, especialmente ésteres que contienen hasta 6 átomos de carbono, tales como los ésteres metílico, etílico, propílico y butílico y acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo, así como los derivados de ácido acrílico y metacrílico, especialmente ésteres tales como acrilato de metilo o etilo o los correspondientes metacrilatos.

Las nuevas composiciones curables de esta invención contendrán por lo menos un agente de curado representado por la fórmula:



en la que R es hidrógeno o metilo, n es 1 a 4,  $n_1$  es 0 ó 1,  $n_2$  es 0 ó 1, Y es un radical orgánico, alifático, bifuncional, que puede ser lineal o ramificado y puede estar sustituido con un radical acrílico o metacrílico o con un grupo estable a la radiación, y Z es un grupo arilo o aralquilo, alicíclico, que contiene hasta 2 átomos de carbono en una cadena exocíclica y que contiene hasta 2 anillos alicíclicos que pueden estar fusionados, unidos directamente a través de un átomo

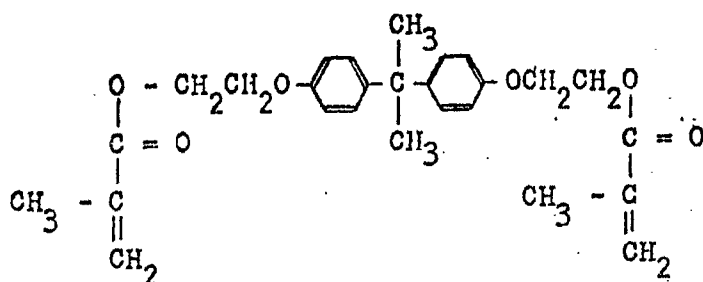
de carbono en cada anillo o puenteados conjuntamente a través de un átomo de carbono u oxígeno; con la condición de que si  $n_2$  es 1,  $n_1$  es 1 y si  $n$  es 1 Y debe contener una función acrílica o metacrílica.

5

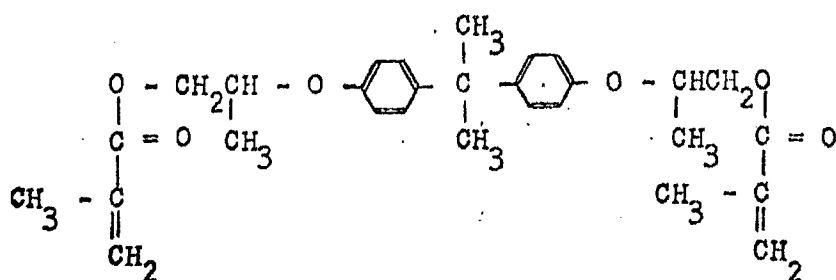
Debe observarse que esta fórmula general excluye compuestos tales como benzoato de fenilo y naftilo así como aquellos compuestos que no tienen por lo menos dos grupos acrílico o metacrílico. Incluye compuestos tales como los representados por las fórmulas indicadas a continuación, a partir de las cuales podrá observarse que no es necesario que los sustituyentes sean simétricos, si bien se prefiere que los mismos sean simétricos por facilidades de producción.

10

1.

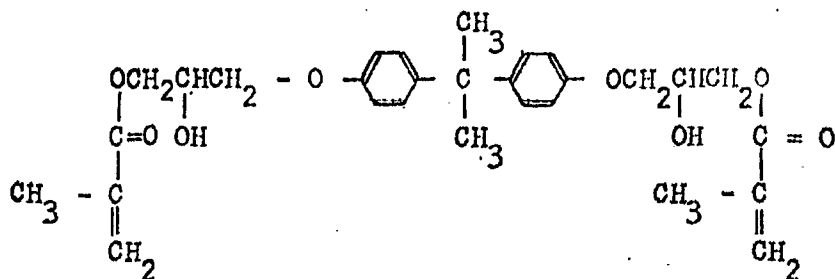


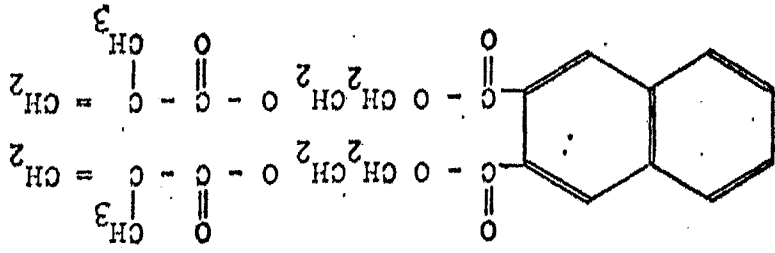
2.



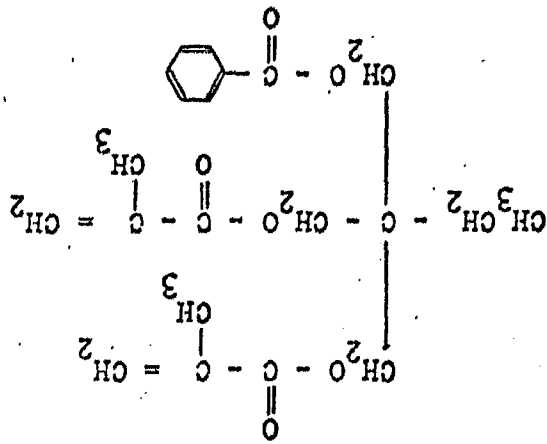
3.

15

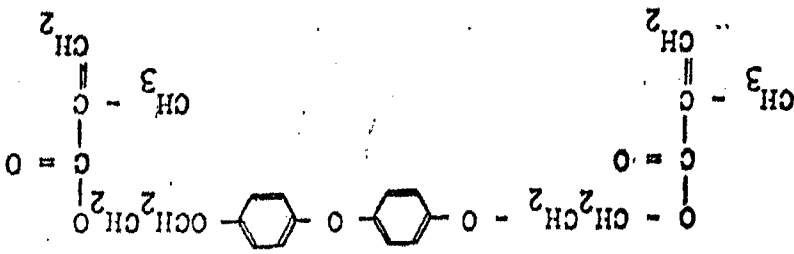




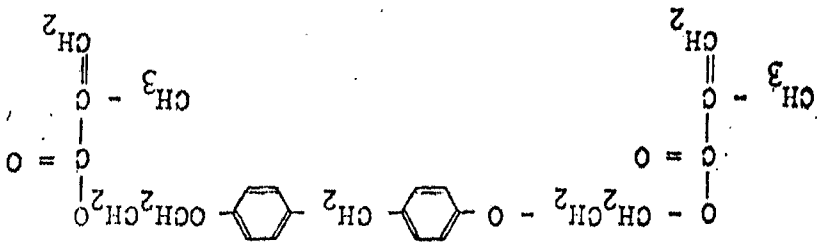
8.



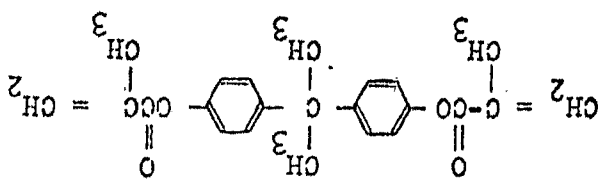
7.



6.

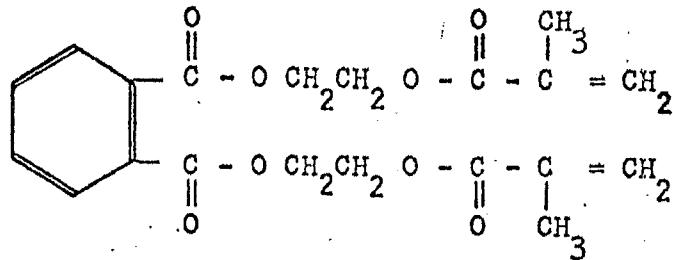


5.

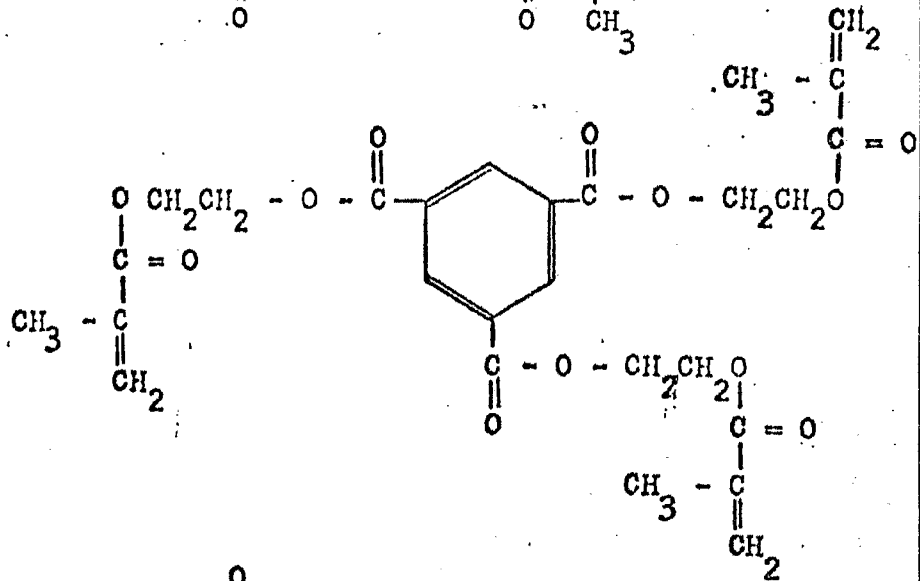


4.

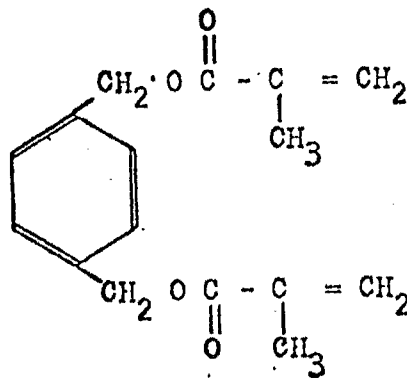
9.



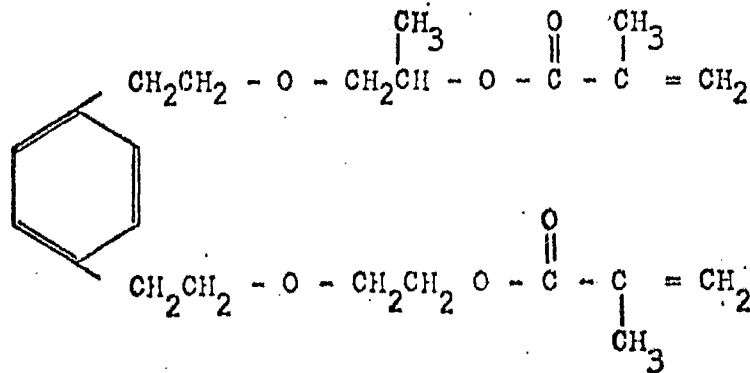
10.



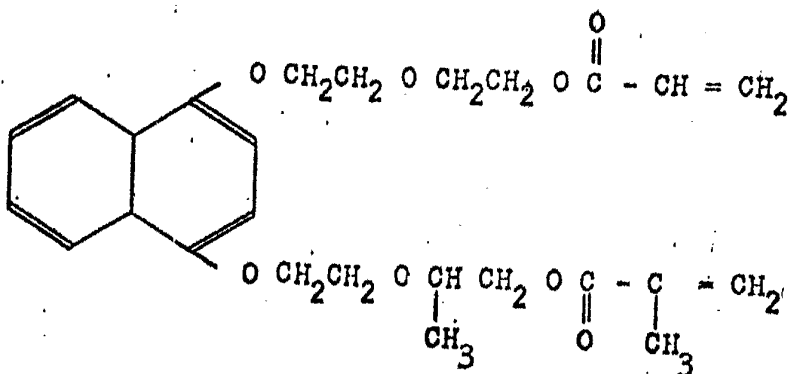
11.



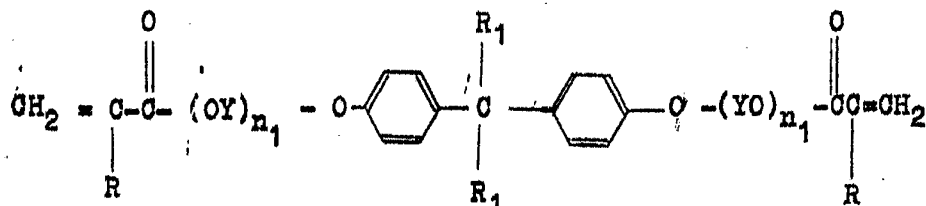
12.



13.



Los compuestos preferidos dentro del alcance de la invención, están representados por la fórmula:



5 en donde Y es estileno ó trimetileno,  $n_1$  es 0 ó 1,  $R_1$  es H ó  $-\text{CH}_3$  y R es H ó  $-\text{CH}_3$ .

Los compuestos 1 a 5 anteriores así como los correspondientes compuestos acrílicos, son representativos de los compuestos preferidos de la invención. Los mismos se prefieren a causa de que parecen equilibrar la proporción correcta de aromaticidad con la longitud de cadena global dentro de la misma molécula, para conseguir las mejoras deseadas en las propiedades del cloruro de polivinilo, ya que puede disponerse fácilmente de los mismos a un coste que  
 10  
 15 lleva consigo una relación razonable con respecto a las propiedades mejoradas que pueden ser obtenidas, y ya que se mezclaran bien con la mayoría de las composiciones de cloruro de polivinilo.

Las composiciones vulcanizables o curables de ésta

invención comprenden cloruro de polivinilo sin curar que tiene un peso molecular medio de 50.000 a 150.000 aproximadamente conteniendo, en base al peso total, de 2 a 50 % aproximadamente de uno o más agentes de curado de la fórmula anteriormente descrita. Se ha encontrado que para revestimientos de alambres, el porcentaje en peso óptimo es de 5 a 15 % aproximadamente y para tubos los valores óptimos son de 25 a 30 % aproximadamente.

A veces es ventajoso, si bien no es esencial para la práctica de ésta invención, incluir otros monómeros reticulantes tales como aquellos específicamente mencionados anteriormente en las composiciones curables de la invención.

Una de las ventajas que pueden obtenerse mediante el uso de los monómeros más comunes, consiste en un coste reducido.

Otra ventaja consiste en que la densidad de reticulación de los productos vulcanizados de la invención se incrementa, mejorando así sus características de distorsión térmica.

En el caso de que se empleen otros monómeros reticulantes, es preferible utilizar trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de butilenglicol o los correspondientes acrilatos. Normalmente, el porcentaje en peso de tales monómeros adicionales en las composiciones vulcanizables de la invención, será de 5 a 25 % aproximadamente.

Debe entenderse que las composiciones vulcanizables de ésta invención pueden contener otros ingredientes del tipo normalmente utilizado con el cloruro de polivinilo. Estos pueden incluir, por ejemplo, antioxidantes, pigmentos y similares. Por otra parte, pueden contener agentes estabilizantes, particularmente agentes estabilizantes de plomo, tales

como silicato o sulfato básico de plomo, sales de plomo de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como maleato tribásico de plomo monohidratado, ftalato dibásico de plomo, estearato dibásico de plomo o estearato normal de plomo y otras sales que contienen de 4 a 18 átomos de carbono. Como estabilizadores de plomo disponibles en el comercio, se pueden mencionar Tribase E, Dyphos, Tribase XL ó Dythal XL.

Otros estabilizadores convencionales que pueden incluirse en las composiciones, incluyen ésteres y tioésteres de dialquilestano, así como varias mezclas de ésteres de ácidos orgánicos de bario, cadmio, calcio y zinc.

Pueden emplearse también cargas tales como arcilla calcinada, carbonato cálcico, que pueden ser revestidas con ácido esteárico, dióxido de titanio, sílice y similares.

Las composiciones pueden incluir lubricantes tales como ceras, polietileno o copolímeros acrílicos de la clase normal utilizada para dicha finalidad.

Como antioxidantes se pueden utilizar fenoles alquilados, fosfitos y productos químicos que contienen azufre, tal como tiodipropionato de dilaurilo.

Las composiciones pueden contener también plastificantes del tipo normalmente utilizado con el cloruro de polivinilo. Normalmente, estos plastificantes incluirán ésteres alquílicos de ácidos adípico, sebácico, ftálico o trimelítico, productos epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado, y poliésteres preparados por esterificación de ácidos polibásicos con alcoholes polihidroxílicos, convenientemente ácido adípico con etilenglicol.

Todos los aditivos anteriormente descritos, cuando se utilizan en las composiciones de ésta invención se emplea-

ran en las mismas cantidades que en las composiciones convencionales de cloruro de polivinilo.

El curado o vulcanización deseada se puede realizar según ésta invención, sometiendo la composición elegida a una dosis adecuada de irradiación de partículas de alta energía. La técnica sirve para efectuar la reticulación y conseguir con ello los objetivos deseados de la invención. La radiación se puede realizar pasando la composición, convenientemente en forma de una capa delgada de un espesor de 0,127 a 6,35 mm aproximadamente, a través de un rayo de electrones de alta energía, bajo condiciones que proporcionen una gama de dosis de alta energía de 0,1 a 10 Mrads. Dicha gama de dosificación es suficiente para efectuar cualquier grado deseado de curado al objeto de producir una amplia variedad de productos útiles. En general, se prefieren las dosis de 1 a 5 Mrads. Normalmente, la velocidad de dosificación es de 0,01 a 100 Mrad/min. aproximadamente, si bien es posible realizar variaciones apreciables. La velocidad de dosificación preferida es la de 0,1 a 50 Mrad/min. Las capas más gruesas de la composición, por ejemplo de hasta 12,7 mm aproximadamente de espesor, se pueden tratar mediante dos pasadas a través del rayo, primero sobre un lado y entonces sobre el otro.

A partir de los equipos convencionales de radiación se pueden conseguir varias velocidades de dosificación, mediante técnicas conocidas en el arte. Por ejemplo, la cantidad deseada de radiación se puede obtener utilizando un acelerador de electrones de 300 Kev, que emite un rayo circular de electrones a partir de un filamento de cátodo caliente. Los electrones son guiados a través de una magneto de

5 escansión, saliendo a través de una delgada ventana de titanio cuyas dimensiones aproximadas son de 25,4 por 609,6 mm. Se obtiene una potencia de rayo de 3 Kw a una corriente operativa de 10 mamps. La dosis suministrada se puede medir utilizando la técnica bien conocida del celofan azul. Véase Kenley and Richman; Anal. Chem. 28, 1580 (1.956). Alterando la corriente del rayo, el diámetro del rayo y la distancia a la fuente, se pueden obtener varias velocidades de dosificación.

10 Los productos curados de ésta invención que comprenden cloruro de polivinilo reticulado con uno o más agentes reticulantes de la clase cuya fórmula se indica anteriormente, y que adicionalmente pueden contener otros monómeros reticulantes así como aditivos de los tipos anteriormente  
15 descritos, tienen numerosas ventajas importantes en comparación a los productos de cloruro de polivinilo curados por radiación, convencionalmente. Por ejemplo, los productos de esta invención tienen un grado de color, envejecimiento y estabilidad térmica notablemente elevado.

20 Como ya es conocido, cuando se irradian las composiciones de cloruro de polivinilo, las mismas comienzan a decolorarse casi inmediatamente, llegando a tener eventualmente un color marrón profundo o negro. Las composiciones de ésta invención, tal y como se indica en los ejemplos, son extremadamente resistentes a tal decoloración.  
25

Una de las principales desventajas del cloruro de polivinilo irradiado, consiste en que la radiación acelera la degradación de los productos irradiados, con el resultado de que se convierten rápidamente en productos inflexibles  
30 y frágiles. Se ha establecido mediante ensayos de envejecimien-

to acelerado, basados en la determinación de la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y pérdida de peso, que los productos de esta invención no están sometidos a dicha degradación. Otra desventaja común asociada con los productos de cloruro de polivinilo reticulados por radiación, consiste en su tendencia a degradarse con el desprendimiento de cloruro de hidrógeno cuando se exponen a temperaturas elevadas. Esto es un problema particular en el caso de las composiciones de revestimiento de alambres, puesto que la naturaleza corrosiva del cloruro de hidrógeno interfiere con las propiedades eléctricas de cualquier material que se exponga al mismo. Los productos de esta invención, como se ilustra en los ejemplos, tienen una tendencia notablemente reducida a desprender cloruro de hidrógeno.

Uno de los problemas que surgen con las composiciones de cloruro de polivinilo convencionales, proyectadas para la extrusión y curado bajo radiación, consiste en que los monómeros, bajo la influencia de las elevadas temperaturas de extrusión, tienden a reaccionar químicamente, de un modo prematuro, para efectuar una reticulación indeseable durante la operación de extrusión. Las composiciones vulcanizables de esta invención, son particularmente resistentes a dicha reticulación prematura durante la extrusión.

Los productos curados de la invención, tales como tubos, aislamientos de alambres, partes moldeadas y similares, están notablemente mejorados con respecto a la resistencia a la absorción de agua, en comparación con los productos de PVC convencionales, preparados por reticulación por radiación utilizando monómeros de la técnica anterior como agentes reticulantes. Esto se atribuye a la naturaleza hidrofóbica

de los agentes reticulantes utilizados en esta invención, en comparación con la naturaleza hidrofílica de los monómeros de la técnica anterior, muchos de los cuales se preparan a partir de glicoles alifáticos.

5 Uno de los problemas más serios que surgen con la utilización comercial de radiación como procedimiento para curar composiciones de cloruro de polivinilo, consiste en la determinación del equilibrio necesario entre aquellas propiedades que son mejoradas por la reticulación y aquellas  
10 que no lo son. Por ejemplo, para obtener una característica de distorsión térmica, módulo de elasticidad y resistencia al deslizamiento, mejorados, es necesario usar cantidades relativamente grandes de monómero reticulante (que podría ser tan elevada como de 10 a 50 % en peso). El problema es  
15 que el empleo de una concentración relativamente alta de agentes reticulantes, se traduce en productos que son frágiles y exhiben una baja resistencia al impacto.

Con los agentes reticulantes utilizados en esta invención, es posible frecuentemente utilizar cantidades  
20 relativamente altas de un monómero, para alcanzar las características deseables de los productos finales, sin conseguir, al mismo tiempo, características indeseables. Los productos curados de esta invención manifiestan una elevada resistencia al impacto, sin llegar a tener características  
25 de fragilidad.

Los siguientes ejemplos no limitativos se ofrecen solamente a modo de ilustración:

EJEMPLO 1

30 Se preparan muestras de mezclas de PVC/monómero reticulante, enlechando una mezcla del monómero con polvo de

PVC en metanol y evaporando la lechada agitada para asegurar una distribución uniforme del monómero reticulante. A partir de estas mezclas de PVC/monómero se prensan en caliente películas con un espesor de 0,0508 a 1,016 mm. Se prepararon ejemplos para los cuales se registraron los datos de deshidrocloración, a partir de resina de cloruro de polivinilo FPC 9269A de Firestone y 30 partes por ciento de resina de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (EBPADMA) o trimetacrilato de trinitilolpropano (TMPTMA) seguido por un curado de reticulación por irradiación electrónica a una dosis de 6 Mrad utilizando electrones de 1,4 MeV.

Los experimentos de deshidrocloración se efectuaron sobre muestras de películas que pesaban aproximadamente 0,20 g. Dichas muestras se mantuvieron a una temperatura de 180°C en un matraz cónico de 125 ml. Sobre la superficie de la muestra, se mantuvo un barrido constante gaseoso, a una velocidad de 30 ml por minuto, en un periodo inferior a 0,5 ml/minuto. El gas de salida se pasó a través de 450 ml de agua absorbente conteniendo 1 % de cloruro potásico. La agitación vigorosa y un sistema de burbujeo gaseoso aseguró la absorción completa del cloruro de hidrógeno. Al absorbente se añadieron partes alicuotas de hidróxido sódico 0,01N y se anotó el tiempo necesario para llevar al absorbente a la neutralidad, utilizando un peachímetro. La anotación de las partes alicuotas de base y el tiempo, que se necesitaron para la neutralización, proporcionó la cantidad de cloruro de hidrógeno desprendido y el tiempo de desprendimiento. La operación entera se llevó a cabo estando solamente en contacto el gas de barrido con el absorbente, para evitar el efecto del dióxido de carbono del aire sobre el punto de neutralización.

T A B L A I

COMPORTAMIENTO DE DESHIDROCLORACION DE PVC IRRADIADO CON ELECTRONES Y DE MEZCLAS DE PVC/MONOMERO RETICULANTE

<u>Muestra</u>	<u>Micromoles de cloruro de hidrógeno desprendidos por gramo de muestra</u>			
	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>100</u>	<u>500</u>
PVC (9269A)	7,4	9,2	14,2	80
PVC (9269A)- TMPTMA	7,5	9,5	15,0	70
PVC (9269A)- EBPADMA	13,0	18,1	33,0	152

Condiciones de deshidrocloración: 180°C; barrido con aire libre de CO<sub>2</sub> a 30 ml/min.

T A B L A II

COMPORTAMIENTO DE DESHIDROCLORACION DE PVC IRRADIADO CON ELECTRONES Y DE MEZCLAS DE PVC/MONOMERO RETICULANTE

<u>Muestra</u>	<u>Micromoles de cloruro de hidrógeno desprendidos por gramo de muestra</u>			
	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>100</u>	<u>500</u>
PVC (9269A)	10	12,5	9,0	5,7
PVC (9269A)- TMPTMA	8	9,9	11,5	7,2
PVC (9269A)- EBPADMA	3,1	4,4	3,9	3,5

Condiciones de deshidrocloración: 180°C; barrido con aire libre de CO<sub>2</sub> a 30 ml/min.

Las tablas I y II muestran el comportamiento a la deshidrocloración de muestras irradiadas de PVC FPC 9269A y mezclas de TMPTMA y EBPAIMA con FPC 9269A. Los datos de deshidrocloración se muestran en la tabla I como moles de cloruro de hidrógeno desprendido contra el tiempo en minutos para experimentos en aire libre de CO<sub>2</sub>, y en la tabla II como la velocidad de deshidrocloración en moles de cloruro de hidrógeno por gramo de muestra por minuto contra los moles desprendidos por gramo de muestras. Las tablas I y II muestran las propiedades evidentemente superiores, en cuanto a la deshidrocloración, que las que poseen EBPAIMA. La tabla II muestra las velocidades de deshidrocloración en aire, inferiores, para el compuesto EBPAIMA. En adición, puede observarse que la elevada velocidad inicial observada para la deshidrocloración de muestras de PVC irradiadas, se suprime considerablemente por la presencia de EBPAIMA. Parece ser que éste monómero ofrece una considerable protección contra el daño por irradiación para los compuestos de PVC reticulados por irradiación.

#### EJEMPLO 2

En el siguiente ejemplo se puede demostrar la ventaja de EBPAIMA como un monómero reticulante con la capacidad para estabilizar PVC:

Se preparan dos formulaciones de PVC conteniendo los ingredientes necesarios para la formulación de un aislamiento de alambres. La única diferencia entre estas dos formulaciones consiste en que la formulación B contiene TMPTMA mientras que la formulación A contiene EBPAIMA. Los materiales se mezclan en forma de polvo y se fusionan entonces

en un molino de dos cilindros caliente. La lámina resultante se prensa en un molde de compresión de 15,24 cm x 15,24 cm a 177°C. Esta placa se irradia a 6 Mrads y se envejece entonces durante 4 días en un horno de quiro forzado a 158°C. Las propiedades físicas registradas son las siguientes:

5

	A	B
Tracción, Kg/cm <sup>2</sup> (original)	231	227,15
% Retención después del envejecimiento	103	105
Alargamiento (original)	182	182
% Retención después del envejecimiento	88	69

10

El mayor porcentaje de retención de alargamiento, indica que la formulación A es más resistente a la fragilidad durante el envejecimiento.

15

	Formulación A (partes)	Formulación B (partes)
PVC - FPC 9269A	100	100
Santicizer 712	40	40
TMPMA		15
EBPADMA	15	
XPL-125	15	15
DS-207	2	2
Wax OP	0,15	0,15
Wax S	0,50	0,50
Irganox 1010	0,50	0,50

20

25

### EJEMPLO 3

El EBPADMA mejora la estabilidad de color del PVC irradiado. Esto se puede demostrar llevando a cabo un ensayo de estabilidad térmica en horno (ASTM D2115 y midiendo entonces el cambio de color utilizando un densitómetro óptico

30

(Welch Model 400, 5.000 Å interference filter). Se prepara una formulación de PVC conteniendo las siguientes partes en peso:

	FPC 9269A	100
5	Mark 649C	3
	Wax 160	0,5
	Irganox 1010	1
	Monómero	30

10 El monómero es TMPTMA ó EBPA DMA. Las formulaciones se mezclan en un molino de dos cilindros que opera a 177°C y se moldea entonces en una prensa caliente. Las películas resultantes tienen un espesor aproximado de 0,635 mm. Las películas se irradian a 6 Mrads y se colocan entonces en un horno a 177°C. A diversos intervalos, se extraen las películas del horno y se comprueba su densidad óptica a 5.000 Å. 15 Los datos de éste ensayo muestran que las muestras que contienen EBPA DMA tienen una resistencia a la decoloración mucho más grande.

	Tiempo para alcanzar una densidad óptica definida a 177°C; Minutos	
20	Densidad óptica	Densidad óptica
	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>
	TMPTMA	5
	EBPA DMA	89

25 Se repite el experimento anterior usando otros monómeros, incluyendo triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de tetraetilenglicol, triacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol C etoxilado y dimetacrilato de xilidilglicol. Los productos preparados a partir de los dos primeros monómeros, se decoloran rápidamente mientras 30 que los preparados a partir de los tres últimos monómeros,

que son típicos de los agentes reticulantes de ésta invención, son extremadamente resistentes a los cambios de color.

EJEMPLO 4

Se lleva a cabo un experimento similar al del ejemplo 2. Se preparan las siguientes formulaciones:

5

10

	<u>Partes</u>
PVC - FPC 9269A	100
Emery 4284R	50
XPL 125	15
Irganox 1010	0,5
Acido esteárico	0,1
Monómero	8 ó 22

15

El monómero es TMPMA ó EBPADMA. Las formulaciones se procesan e irradian como en el ejemplo 2 y a continuación se envejecen durante 7 días a 158°C. Las propiedades físicas anotadas son las siguientes:

20

<u>MONOMERO</u>	<u>EBPADMA</u>	<u>TMPMA</u>	<u>EBPADMA</u>	<u>TMPMA</u>
Partes de monómero	8	8	22	22
Tracción, kg/cm <sup>2</sup> (original)	223,58	219,59	253,54	246,33
% retención después del envejecimiento	96,5	107	105	122
Alargamiento, % (original)	243	221	150	150
% retención después del envejecimiento	76,9	66,1	74,7	54

25

En cada caso, el mayor porcentaje de retención de alargamiento después del envejecimiento, indica que las formulaciones que contienen EBPADMA tienen una resistencia al envejecimiento superior.

EJEMPLO 5

30

Se preparan muestras de 30 partes en peso de monómero reticulante en 100 partes en peso de cloruro de polivinilo

FPC 9269A, bien por colada a partir de una solución en tetra-  
hidrofurano o bien por moldeo a temperaturas elevadas. La in-  
saturación de las películas de 0,0254-0,0762 mm de espesor,  
se mide por análisis infrarrojo y se obtiene la relación de la  
5 absorbancia de la cresta de insaturación en 6,1 micras a la  
absorbancia de la cresta carbono-cloro en 14,3 micras. Esta  
relación, después de un tratamiento térmico específico, se  
compara con la relación de referencia obtenida a partir de  
muestras coladas que han sido formadas bajo evaporación a tem-  
10 peratura ambiente del disolvente. El grado de retención de la  
relación de insaturación de referencia después del tratamiento  
térmico, se utiliza como una medida de la polimerización tér-  
mica del reticulador.

La tabla muestra los resultados para TMPTMA, dime-  
15 tacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de xilidilil-  
glicol y EBPAIMA como monómeros reticulantes. Los monómeros  
reticulantes aromáticos son evidentemente superiores a los  
monómeros alifáticos en cuanto a su resistencia a la polime-  
rización térmica bajo las condiciones de procesado.

20 Polimerización térmica en muestras de 30 partes por  
ciento de monómero reticulante en 100 partes por  
ciento de PVC FPC 9269A.

Monómero	Condiciones de calentamiento	% retención de $\frac{A_{C=C}}{A_{C-Cl}}$
TMPTMA	Moldeado - 30 seg. a 180°C	59,9
"	" " " " 140°C	84,9
"	Colado - 17 horas a 80°C	70,9
TEGDMA	Moldeado - 30 seg. a 150°C	80,6
"	Colado - 29 horas a 80°C	82,2
"	" - 20 horas a 90°C	75,3
EBPAIMA	Moldeado - 1 min. a 150°C	88,6
"	" - 1 min. a 180°C	87,0
"	Colado - 20 horas a 90°C	99,8
XGDMA	Moldeado - 5 min. a 180°C	96,7
"	Colado 19 horas a 90°C	100

EJEMPLO 6

Se preparan dos composiciones a partir de los siguientes ingredientes:

		<u>Partes</u>
5	PVC 9269A	100
	Mark 6490	3
	Bisfenol A	0,1
	Estearato cálcico	0,5
	AC PE629A	0,15
10	Wax 160	0,5
	K175	2
	K120N-D	1
	TiO <sub>2</sub>	1
	Negro de humo	0,5

15 La composición A se prepara añadiendo 40 partes de EBPAIMA a éstos ingredientes y la composición B se prepara añadiendo 40 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano a estos ingredientes. Ambas composiciones se fusionan en un molino de dos cilindros caliente (177°C) y se extraen entonces  
20 del molino como una lámina adecuada para el moldeo en zamarras de 15,24 cm x 15,24 cm, 1,90 mm de espesor. Estas zamarras se preparan e irradian a 10 Mrads y a continuación se seccionan y colocan en un baño de agua mantenido a 82,2°C. Después de 75 días, la composición A solamente ha ganado  
25 0,0031 gramos de agua por cm<sup>2</sup> de area superficial, mientras que la composición B gana 0,0058 gramos de agua por cm<sup>2</sup> de área superficial. Esto representa una disminución del 47,5 % en absorción de agua cuando se utiliza EBPAIMA. La composición A es útil para la fabricación de tubos para agua caliente.

### EJEMPLO 7

Se prepara una composición de PVC adecuada para el revestimiento de alambres, utilizando la misma composición que en el ejemplo 2 y usando EBPA DMA como monómero reticulante. La composición se fusiona en un extruder de plástico de 19,05 mm que se encuentra calentado a unos 177°C.

La composición fusionada se corta entonces en pequeños nódulos (3,18 mm de diámetro x 6,35 mm de longitud) y se re-extruye sobre alambre a unos 204°C. El alambre consistía en un cordón de cobre estafiado, sólido, con un diámetro de 0,81 mm. El espesor de la composición de PVC sobre el alambre es de 0,43 mm. No existe evidencia alguna de polimerización térmica (chamuscado) del monómero durante la extrusión. El alambre revestido se irradia a 4 MR y se somete entonces a diversos ensayos físicos. Poseía excelente resistencia a la abrasión así como resistencia a la deformación, cuando se forzó contra un hierro de suelda caliente. De un modo más importante, y después de un envejecimiento durante 7 días a 158°C en un horno, retuvo el 65 % de su alargamiento original (véase tabla). Esta elevada retención de alargamiento constituye una evidencia del efecto estabilizante del monómero usado.

#### Propiedades físicas del aislamiento de alambres

Resistencia a la tracción	280,49 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento	240 %
Alargamiento después del envejecimiento	156 %
% retención de alargamiento después del 65 % envejecimiento.	

### EJEMPLO 8

En ciertos casos, es conveniente reemplazar una parte del monómero reticulante usado por un monómero reticulante no aromático. Como ejemplo de éste procedimiento, el

EBPADMA se reemplaza parcialmente por trimetacrilato de trimetilolpropano. Esta composición es menos costosa y tiene un módulo superior (rigidez) a temperaturas elevadas. Se utiliza para fabricar tubos y artículos moldeados que han de estar expuestos a elevadas temperaturas.

Se preparan las dos siguientes composiciones, determinándose sus módulos a elevadas temperaturas.

	<u>Composición A</u>	<u>Composición B</u>
	<u>Partes</u>	<u>Partes</u>
10	PVC 9269A	100
	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	60
	Trimetacrilato de trimetilolpropano	22,5
	Mark 649C	3
15	Bisfenol A	0,5
	K175	2
	K120N-D	1
	Wax 160	0,5
	Estearato cálcico	0,5
20	AC PE629A	0,15
	TiO <sub>2</sub>	1
	Negro de humo	0,05

La composición B es idéntica a la composición A excepto que se han reemplazado 22,5 partes del EBPADMA con trimetacrilato de trimetilolpropano.

Las dos composiciones se mezclan y moldean en la forma anteriormente descrita y a continuación se irradian a 10 Mrads. El módulo de esfuerzo cortante se determina entonces como una función de la temperatura. A 100°C, el módulo

de esfuerzo cortante de la composición A es de solamente 175 kg/cm<sup>2</sup> mientras que la composición B tiene un módulo de esfuerzo cortante de 1.050 kg/cm<sup>2</sup>. Es evidente que incluyendo una pequeña cantidad de trimetacrilato de trimetilolpropano, se mejora las propiedades a elevadas temperaturas. La composición que contiene la mezcla de monómeros poseía aún buena estabilidad de color al igual que la composición que contiene solo EBPAIMA como monómero reticulante.

GLOSARIO DE LOS NUEVOS TERMINOS EMPLEADOS.

10 Firestone FPC 9269A es PVC polimerizado en suspensión, de alto peso molecular, con una viscosidad relativa de 2,5.

Santicizer 712 es un plastificante preparado a partir de ácido trimelítico esterificado con una mezcla de alcoholes C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>11</sub>. Es suministrado por Monsanto Co.

15 XPL-125 es un complejo de silicato-sulfato de plomo-bario. Es suministrado por NL Industries.

DS-207 es estearato dibásico de plomo. Es suministrado por NL Industries.

20 Wax OP y Wax S son ceras alifáticas modificadas. Son suministradas por Hoescht Chemical Company.

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico de alto peso molecular. Es suministrado por Ciba-Geigy Co.

25 Mark 649C es un estabilizador de estaño-éster tiol. Es suministrado por Argus Chemical Company.

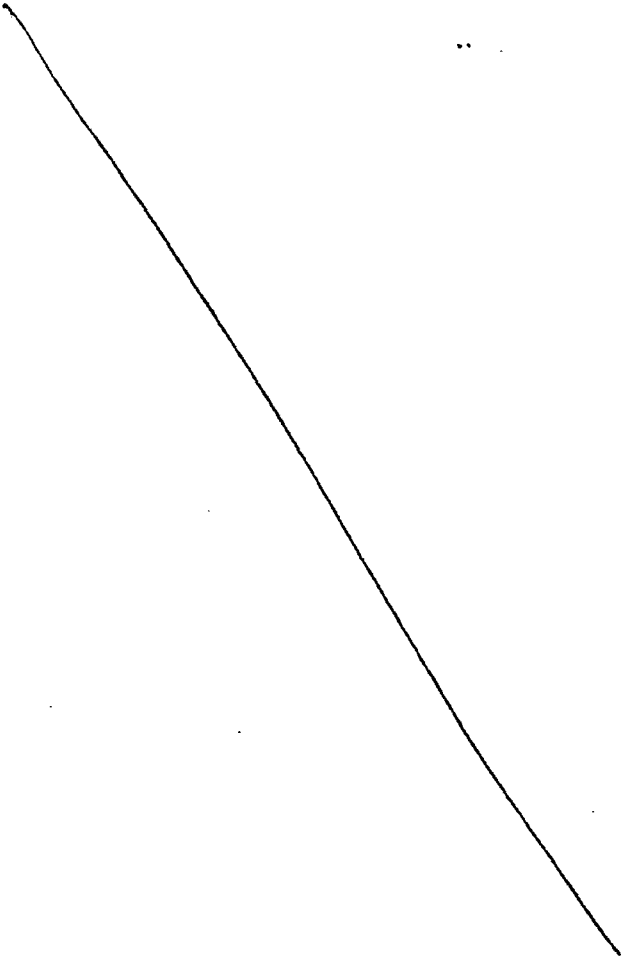
Wax 160 es una cera parafínica. Es suministrada por Witco Chemical

Emery 428R es un plastificante de poliéster de alto peso molecular. Es suministrado por Emery Industries Inc.

AC PE629A es un polietileno oxidado de bajo peso molecular que actua como lubricante durante el mezclado de PVC.  
Es suministrado por Allied Chemical Co.

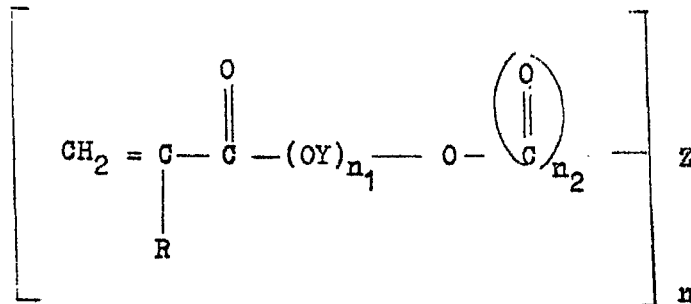
5        K175 y K120N-D son auxiliares acrílicos de procesado que mejoran la resistencia en fundido y el brillo superficial de compuestos de PVC. Son suministrados por Rohm and Haas.

10        Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de cloruro de polivinilo curables por radiación ionizante de alta energía, caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de polivinilo que tiene un peso molecular medio de 50.000 a 150.000 aproximadamente, con 2 a 50 % aproximadamente de por lo menos un agente de curado que tiene la fórmula general:

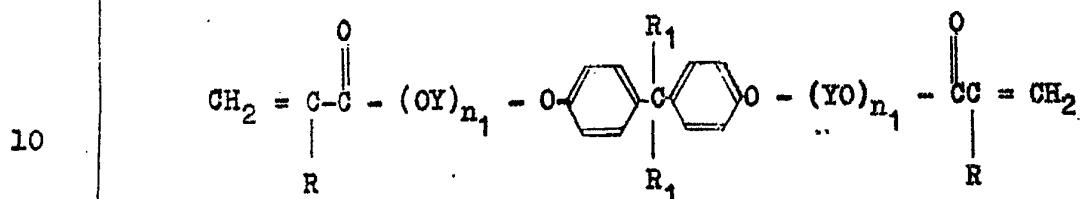


10 en la que R es hidrógeno o metilo, n es 1 a 4,  $n_1$  es 0 ó 1,  $n_2$  es 0 ó 1, Y es un radical orgánico, alifático, bifuncional, que puede ser lineal o ramificado y puede estar sustituido con un radical acrílico o metacrílico o con un grupo estable a la radiación, y Z es un grupo arilo o aralquilo; alicíclico, que contiene hasta 2 átomos de carbono en una cadena exocíclica y que contiene hasta 2 anillos alicíclicos que pueden estar fusionados, unidos directamente a través de un átomo de carbono en cada anillo o puenteados conjuntamente a través de un átomo de carbono u oxígeno; con la condición de  
15 que si  $n_2$  es 1,  $n_1$  es 1 y si n es 1 Y debe contener una  
20 función acrílica o metacrílica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de curado se hace reaccionar en una cantidad de 5 a 15 % aproximadamente.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de curado se hace reaccionar en una cantidad de 25 a 30 % aproximadamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de curado se hace reaccionar uno representado por la fórmula:



en la que Y es etileno o trimetileno,  $n_1$  es 0 ó 1,  $R_1$  es H ó  $-\text{CH}_3$  y R es H ó  $-\text{CH}_3$ .

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción se somete a radiación de alta energía, a una dosis total de energía de 0,1 a 10 Mrads.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la dosis de radiación es de 1 a 5 Mrads,

20 7.- Procedimiento para la obtención de composiciones de cloruro de polivinilo curables por radiación ionizante de alta energía, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 DIC. 1976

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY  
GÓMEZ ACERO Y MUÑOZ

*[Handwritten signature]*