



170142

170142

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DES GLACES  
ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY & CIREY,  
domiciliada en Paris (Francia), 1 bis, Place des  
Saussaies,

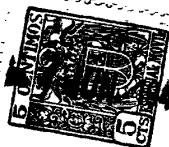
sobre:

"Perfeccionamiento en la plastificación de las resinas  
polivinílicas".

---OOO---

El presente invento se refiere a la plastifi-  
cación de las resinas vinílicas y, particularmente,  
del cloruro de polivinilo o de los co-polímeros que  
contienen cloruro de vinilo.

- 5 - Ya se ha propuesto plastificar el cloruro de  
polivinilo por medio de determinadas aminas aromáticas  
o amidas aromáticas. Pero en la práctica, no se puede  
obtener, con los cuerpos propuestos, la plastificación  
sin observar separaciones en los productos terminados,  
10 - separaciones que se traducen en exudaciones, eflores-



170142

cencias o apariciones de granos en la masa resinosa, provocando una heterogeneidad súnamente perjudicial para el valor de los productos así preparados.

La solicitante ha encontrado, y a ello se  
5 - refiere el presente invento, que se obtienen mejores resultados utilizando aminas o amidas aromáticas que no contengan átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno funcional, o que contengan, al mismo tiempo que el hidrógeno unido al nitrógeno funcional, una o  
10 - varias substancias electropositivas o azufre, en calidad de tioderivados o de derivados sulfoxidados.

Estas aminas y amidas pueden presentar de igual manera a la vez varias de éstas características.

Compuestos convenientes para la realización  
15 - del invento són:

a) los derivados aromáticos que contienen un átomo de nitrógeno cuyas tres valencias están unidas a restos carbonados, tales como las aminas terciarias, las amidas dialcoiladas, diariladas o aralcoiladas y  
20 - los derivados heterocíclicos cuyo núcleo contiene un átomo de nitrógeno, como la piridina, la quinoleina, etc... Estos últimos se revelan además como excelentes disolventes de resinas polivinilicas.

b) las aminas aromáticas primarias y secun-  
25 - darias y las amidas aromáticas que llevan bien al nitrógeno funcional, bien al resto carbonado, un sustitutivo electropositivo tal como un halógeno o un grupo nitro.

c) los tioderivados y los derivados sulfoxi-  
30 - dados de éstas aminas o amidas, comprendiendo bajo és-



170142

ta designación de tioderivados los compuestos en los que el azufre está sustituido por el oxígeno del grupo amido o forma puente entre dos moléculas de amina primaria o secundaria.

5 - Mientras que la anilina, por ejemplo, que, después de haber disuelto el cloruro de polivinilo hácia los 140º C. le deja volverse a precipitar con la refrigeración, las aminas terciarias correspondientes: dietilanilina, dimetilanilina, etilfenilanilina  
10 - dan soluciones o gels estables, y las masas plásticas a las que se llega no exudan y no contienen granos mal gelificados, de suerte que tienen una estructura perfectamente homogénea.

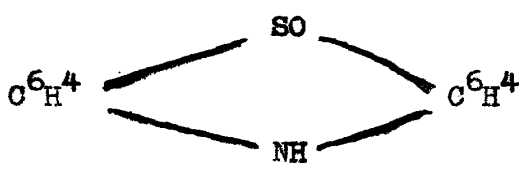
De la misma manera un derivado clorado de la  
15 - anilina, tal como la metacloranilina o uno de sus derivados nitrogenados, tales como la meta- o la para-nitroanilina constituye un excelente plastificante para las resinas vinílicas.

Otro ejemplo ofrece la difenilammina que  
20 - llega a ser un excelente plastificante del cloruro de polivinilo y de sus copolímeros si se le calienta con el azufre de manera que se obtenga la tiodifenilamina:



25 -

La tiodifenilamina tratada por ejemplo por medio de agua oxigenada conduce al sulfoxido de la difenilamina



30 -



1945 170142

-4-

que es igualmente plastificante de las resinas de vinilo.

La acetanilida resulta un buen plastificante del cloruro de polivinilo y de sus copolímeros cuando se transforma en tioacetanilida. Así mismo, los ariluros transformados en tioarilurados constituyen buenos plastificantes.

Estas aminas y amidas pueden igualmente presentar a la vez todas estas características o solamente dos de ellas.

10 - Como ejemplo de un compuesto que presenta a la vez varias de las características antes mencionadas, puede citarse, como derivado de una amina terciaria, el sulfuro de paratetratil-diaminofenil (obtenido por ejemplo por la acción del cloruro de azufre sobre la dietil-  
15 - lanilina), la paranitrodimetilanilina (nitración de la dimetilanilina), etc..

Como derivado de una amina secundaria se puede mencionar la tetraclorotiodifenilamina.

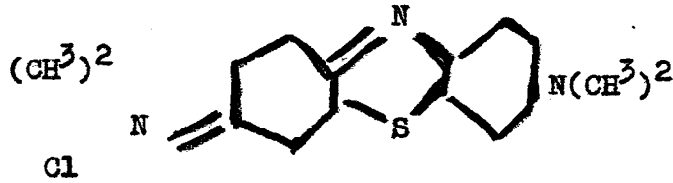
Entre los compuestos que responden a las con-  
20 - diciones anteriormente definidas se encuentra cierto número de materias colorantes. De éste modo se encuentran, como colorantes de resinas polivinilicas, una aplicación particularmente ventajosa por el hecho de que merced a sus propiedades plastificantes, se incorporan  
25 - de una manera íntima a las mencionadas resinas.

Tales colorantes se encuentran especialmente en las clases de las tiacinas, como el azul de metileno (cloruro de tetrametil-diamino-fenaztionio).

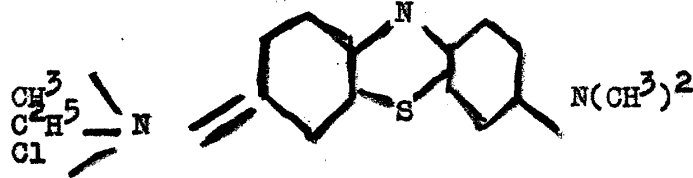


170142

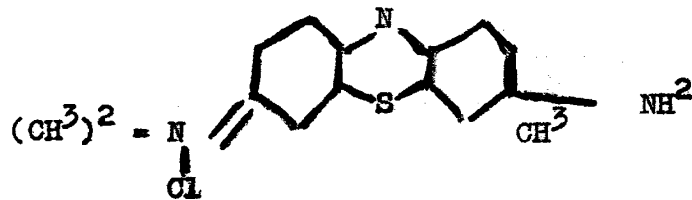
-5-



5 - el azul tionino GO (trimetiletíl paramidobenzotiacina),

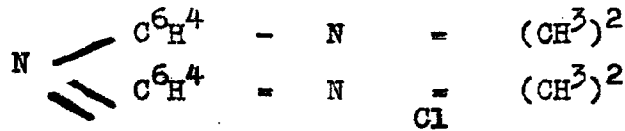


10 - el azul de toluidina (dimetilparamido-benzotoluidina)



15 - y otros colorantes de estructura análoga.

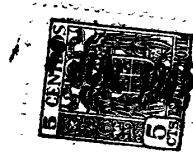
Se encuentran igualmente tales colorantes en la clase de las indeminas, como el verde de Bindschedler,



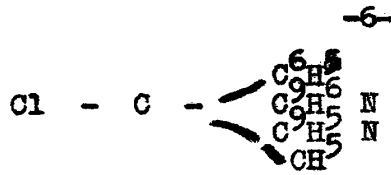
20 - Entre los colorantes de la clase de las safraninas puede citarse el violeta amatista (clorhidrato de tetraetil-fenosafarina),



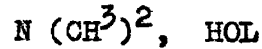
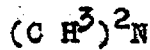
Se puede citar además la indacina R (clorhidrato de dimetilamido-fenildimetil-benzosafrarina), los colorantes derivados de la quinoleína tales como el amarillo de 30 - quinolinas, el rojo de quinoleína de fórmula:



170142



5 - el verde de quinoleína y el azul de quinolina o cianina, así como los colorantes derivados de acridina como el naranja de acridina de fórmula:



10 -

la fosfina (clorhidrato de tetrametildiaminodimetilacridina) los colorantes tiobenzonílicos como la tioflavina T (clorometilato de la dimetil-dehidrotioparatoluidina), la primulina (paratoluidina tratada por el azufre) y sus derivados, y por

15 - último los colorantes al azufre obtenidos por tratamiento de las aminas o sustancias aminadas como las tiocatequinas.

La tabla siguiente recapitula más en detalle los compuestos que responden al invento, utilizables como plastificantes o a la vez como plastificantes y colorantes del clo-

20 - ruro de polivinilo o de sus copolímeros:

|  |  |
|--|--|
| Clases de productos plastificantes de las resinas vinílicas: | Principales productos comerciales que pertenecen a éstas clases de plastificantes: |
|--|--|

25 -

Aminas aromáticas terciarias

Dimetilanilina, dietilanilina, etilmetilanilina, etilbencilanilina, metildifenilamina, debencilanilina, trifetilamina, etc.



170142

- Compuestos nitrogenados heterociclicos de nitrogeno terciario

5 - Piridina, picolinas, lutidinas, colidina, etc... quinoleina, quinoadina, lepidina, etc... naftoquinoleina, antraquinoleina, feantrolina, isoquinoleina y alcoilisoquinoleinas o ariliso-quinoleinas, naftiridinas, naftinolinias, quindolinias, acridina, alcoilacridinas y arilacridinas, dipiracridina, quinacridinas, antrapiridina, etc...
- Aminas aromáticas halogenadas

10 - Clorenilinas, bromanilinas, iodanilinas, dicloranilinas, etc... derivados clorados, bromados, iodados, etc... de las anilinas homólogas, de la difenilamina, etc...

Aminas aromáticas nitrogenadas

O-o-y-p-nitroanilinas, nitrotoluidinas, etc... nitrodifenil-aminas y los colorantes derivados (aurancia, etc..)

Tioderivados de las aminas aromáticas

Tioanilinas, tiotoluidinas, etc.. tiodifenilaminas, sulfoxidos de difenilamina, etc.
- Amidas aromáticas dialcoiladas o diariladas

15 - Difenilbenzoamida, etc.

Amidas aromáticas o anilidas halogenadas

N- clorobenzoamida, bromoacetanilida, etc.

Amidas o anilidas nitrogenadas tioderivados de las amidas aromáticas y de las anilidas

Meta-nitrobenzoamida tiacetanilida, feniltiouradas tiocarboanilida, dibenciltiourada, etc.
- Tioderivados de las aminas aromáticas terciarias

20 - Sulfuro de paratetratildiaminodifenil;

Derivados halogenados o nitrogenados de las aminas aromáticas terciarias

Para-nitrometilanilina, clorodimetilanilinas,

Derivados halogenados o nitrogenados de tioaminas

Tetraclorotiodifenilamina
- Derivados de las tiacinas (colorantes)

25 - Azul de metileno, azul tionino GO, azul de toluidino, gentianino, azul metileno nuevo, violeta de Lauth, etc...

Derivados de las indaminas (colorantes)

Verde de Bindschedler,
- 30 -

170142



-8-

- Derivados de las sufraninas y de las indulinas (colorantes) Violeta amatista, indacina M, Fenilosindulina, azul neutro
- Derivados de las quinoleinas (colorantes) Amarillo de quinolina, rojo de quinoleina, cianinas, ver de quinoleina, etc...
- 5 - Derivados de las acridinas (colorantes) Anaranjados de acridinas, fos finas con alumbre,
- Derivados tiobenzonílicos (colorantes) Tioflavina T, primulina y sus derivados,
- Colorantes al azufre obtenidos a partir de las aminas.

10 -

Los ejemplos siguientes ilustran modos de plastificación y de coloración de las resinas vinílicas.

Ejemplo I.- En la laminadora-mezcladora se trata por ejemplo la composición:

|      |  |    |
|------|--|----|
| 15 - | cloruro de polivinilo (peso molecular elevado) | 70 |
|      | etilbencilanilina                              | 30 |
|      | talco  | 20 |

Las hojas estiradas en la laminadora se cortan en cintas que se introducen en la tolva de una bobinadora para

20 - recubrir los hilos metálicos destinados a ser empleados como conductores eléctricos.

De éste modo se obtienen recubrimientos aislantes muy resistentes al agua y de un gran poder dieléctrico, perfectamente estables al tiempo.

25 - Ejemplo II.- Se dispersan 20 partes de peso de cloruro de polivinilo en 100 partes de piridina a la temperatura ambiente mediante amasado sencillo. Se elige un polímero, preferentemente de peso molecular medio, para tener a la vez una buena flexibilidad y buena aptitud de dispersión.

30 - La solución obtenida se echa por una tolva, según

170142



-9-

el procedimiento habitual, sobre una cinta sin fin o sobre un tambor, y se evapora al pasar por una cámara donde se efectúa la recuperación de los vapores.

La gran ventaja de éste nuevo disolvente es el permitir obtener por este medio películas que no sufren contracción alguna, por delgada que sea la película, en el curso de la operación de secado, mientras que la mayor parte de los disolventes habitualmente empleados producen una contracción considerable. Así, a título de comparación, véanse las contracciones observadas en varias películas dentro de diferentes disolventes:

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| Piridina como disolvente | 0   |
| Fenona                   | 20% |
| ciclohexanona            | 30% |
| tetralina                | 35% |
| éster etílico diclorado  | 35% |

15 - Ejemplo III.- En la laminadora-mezcladora después de la calandria se tratan según los procedimientos habituales:

|   |     |
|---|-----|
| Copolímero (cloruro-acetato de vinilo 95-5) | 60  |
| Paranitroanilina                            | 40  |
| Oxido de titanio                            | 2   |
| azul de metileno                            | 0,5 |

20 - Se obtienen hojas flexibles de color azul particularmente utilizables por ejemplo como telas enceradas, telas para tapizar, etc.

25 - Ejemplo IV.- Se plastifica en la laminadora, cortando después en pequeños trozos de 3 mm. de lado como máximo, la composición:

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Cloruro de polivinilo | 55  |
| tiodifenilamina       | 45  |
| rojo de quinoleína    | 0,4 |
| blanco de antimonio   | 1   |

30 - El polvo así preparado que ha de fundirse se inyecta en moldes según la técnica habitual de la fundición por inyección

170142

-10-



ción. Se obtienen piezas flexibles que pueden utilizarse para la fabricación de juntas, guarniciones de émbolos, etc... juguetes ú otros artículos de aspecto de caucho.

Ejemplo V.- Con miras a la realización de revestimientos resistentes sobre metal, se preparan hojas, por laminado, partiendo de la composición:

|  |    |
|--|----|
| Copolímero (cloruro-acetato de vinilo 90-10) | 75 |
| tiocarboanilida                              | 25 |

10 - Se pegan éstas hojas por medio de una composición constituida, por ejemplo, por éste mismo copolímero y un plastificante a base de alcanfor y anilina como se ha descrito en la solicitud de patente para "un procedimiento para el pegado de hojas de resinas vinílicas sobre soportes rígidos"

15 - depositada por la solicitante el 11 de noviembre de 1943, número provisional 484.995.

Ejemplo VI.- Al cloruro de polivinilo se incorpora 1% de colorante a base de anaranjado de acridina. Se efectúa la incorporación sobre laminadora sin adición de otro plastificante con la sola adición eventual de un lubricante conocido como la cera de Carnauba o el estearato de calcio. Seguidamente se pasa a una bobinadora para obtener tubos rígidos con una coloración amarillo-anaranjada muy agradable, que són resistentes a los fluidos con los que éstos

25 - tubos están llamados a entrar en contacto.

De igual manera, los cuerpos que constituyen el objeto del presente invento, pueden utilizarse como plastificantes de las otras resinas vinílicas, en particular del acetato de polivinilo como en el ejemplo siguiente:

30 - Ejemplo VII.- Se dispersan 50 grs. de acetato de

170142



-11-

polivinilo en 500 grs. de disolvente constituido por ejemplo por 100 partes de acetona y 400 partes de acetato de etilo, añadiendo después a título de plastificante 10 grs. de etilbencilanilina. La dispersión se hace íntegramente a la temperatura ambiente.

La solución obtenida puede aplicarse como barniz sobre metal al que es muy adherente. Después del secado, se forma una película de acetato de polivinilo plastificado con 20% de etilbencilanilina que tiene una buena resistencia al agua, es flexible y muy adherente al soporte.

Los ejemplos anteriores no són de ninguna manera limitativos, Del mismo modo a los productos definidos en el presente invento pueden incorporarse cargas, pigmentos, lubricantes, otros colorantes y cualesquiera cuerpos generalmente incorporados para el tratamiento de éstas resinas.

NOTA

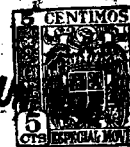
En resúmen; la patente recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1.- Perfeccionamiento en la plastificación de las resinas vinílicas, y más particularmente del cloruro de polivinilo o de los copolímeros que contiene, por medio de aminas o de amidas aromáticas que contienen todas las valencias de su nitrógeno funcional unidas a grupos carbonados o que comprenden, cuando llevan uno o dos átomos de hidrógeno unidos a éste átomo de nitrógeno, uno o varios sustitutivos electropositivos y/o azufre en calidad de tioderivados o de derivados sulfoxidados.

2.- Perfeccionamiento caracterizado por la utilización para la plastificación, según lo reivindicado en el punto 1, de aminas y de amidas aromáticas que tienen todas las

170142

-12-



valencias de su nitrógeno funcional unidas a grupos carbonados y que contienen al mismo tiempo uno o varios constituyentes electropositivos y/o azufre en calidad de tioderivados o de derivados sulfooxidados.

3.- "Perfeccionamiento en la plastificación de las resinas polivinílicas".

Según queda descrito en ésta memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Junio de 1.945

*y*  
*flaco*