

21 MAY



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

209418

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE REVESTIMIENTOS, PRODUCTOS DE IMPREGNACION Y OBJETOS MOLDEADOS, EN CLORURO DE POLIVINILO NO PLASTIFICADO", a favor de la firma francesa Societé ASCO, domiciliada en 45 bis, Rue du Sergent Bobillot, MONTREUIL (Seine), Francia.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de revestimientos, productos de impregnación y objetos moldeados de paredes delgadas, especialmente hojas, partiendo de compuestos polivinílicos de elevado grado de polimerización, tales como el
5 cloruro de polivinilo, sin utilizar plastificante, de manera de obtener productos que presentan una resistencia muy elevada.

Se conoce ya un procedimiento de preparación de revestimientos, productos de impregnación y objetos moldeados, preferiblemente de paredes delgadas, tales como las hojas o los objetos obtenidos por templeado, con compuestos polivinílicos, en cuyo procedimiento se ponen
10 en suspensión estos compuestos polivinílicos en estado de polvo fino en un disolvente que es volátil a temperaturas suficientemente bajas para que no se produzca a tales temperaturas disolución ni hinchazón sensible del polvo, depositándose después estas suspensiones sobre los
15 soportes a revestir o en los moldes y seguidamente se procede a la



gelatinización a temperaturas elevadas evitando todo lo posible la evaporación del disolvente, después de lo cual se hace evaporar a este último.

5 Para la puesta en práctica de este procedimiento se deben utilizar temperaturas inferiores a 0° para preparar las suspensiones de los compuestos polivinílicos en polvo fino en el disolvente volátil a utilizar, lo cual es complicado y difícil si la manipulación de las suspensiones se ha de llevar a cabo en escala industrial.

10 El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención tiene por finalidad la de preparar industrialmente, de una manera sencilla y cómoda, revestimientos, productos de impregnación y objetos moldeados no plastificados, en particular artículos de pared delgada, como las hojas o los cuerpos huecos, partiendo de dispersiones de cloruro de polivinilo en polvo fino de elevado grado de polimerización y
15 de un agente de dispersión orgánico que tenga un efecto gelatinizante en caliente; este procedimiento está caracterizado por el hecho de que se pone en suspensión el cloruro de polivinilo en un líquido orgánico que, a las temperaturas ordinarias, no se comporta como un gelatinizante o un disolvente, pero que, por el contrario, tiene un limitado
20 efecto gelatinizante a temperaturas superiores a 100° pero inferiores a la temperatura de descomposición del cloruro de polivinilo, pudiendo este líquido ser evaporado a dicha temperatura, y está asimismo caracterizado este procedimiento que nos ocupa porque, la suspensión es depositada sobre un soporte y llevada rápidamente sobre éste a fin de
25 ser gelatinizada a temperaturas a las cuales se evapora ya fuertemente el líquido de suspensión pero por debajo de la temperatura a la cual se produce una formación de burbujas, siendo evaporado el citado líquido de suspensión, casi completamente, durante el período de gelatinización y siendo separado el producto obtenido en caso necesario de
30 su soporte.



Como líquido de suspensión que tenga un efecto gelatinizante limitado se pueden enumerar en particular mezclas de dos líquidos orgánicos de los uno no tenga prácticamente efecto gelatinizante a la temperatura de evaporación sobre el cloruro de vinilo de grado de polimerización elevado, y de los cuales el otro tenga un efecto gelatinizante en las mismas condiciones. Es importante además que estos líquidos sean volátiles a la temperatura de gelatinización y que posean ya a esta temperatura una tensión de vapor relativamente alta sin ser sin embargo llevados a la ebullición o evaporarse suficientemente rápidos para dar lugar a la formación de burbujas a la temperatura de gelatinización.

Se indicarán mas particularmente como líquidos que tienen un efecto gelatinizante el ftalato de dimetilo, el alcohol bencílico y el lactato de butilo, el glicolato de butilo (G.B. éster), cuyo efecto gelatinizante está atenuado por una adición de productos no gelatinizantes en particular los hidrocarburos aromáticos que tengan un resto alifático o cicloalifático, pro ejemplo, la tetralina o los bencenos alquilos. Una parecida atenuación, o aun mas fuerte, de la acción gelatinizante es igualmente ejercida por los hidrocarburos ciclo-alifáticos o alifáticos. Sin embargo, se utiliza preferiblemente estos últimos en mezola con hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, esencias conteniendo compuestos aromáticos o mezclas de esencias con hidrocarburos aromáticos. En el caso en que estos agentes de suspensión no tengan efecto gelatinizante no siendo miscibles, o no son mas que parcialmente miscibles, con los agentes de dispersión gelatinizantes, se puede todavía añadir terceros disolventes de estos dos agentes que sean inertes todo lo posible a las temperaturas ordinarias respecto al cloruro de polivinilo. Los hidrocarburos aromáticos actúan en numerosos casos como terceros disolventes con respecto a los hidrocarburos alifáticos o ciclo-alifáticos y a los agentes de suspensión gelatinizantes.



Sin embargo, se puede utilizar igualmente en su lugar otros productos, por ejemplo, ésteres o éteres de elevado punto de ebullición.

Las suspensiones preparadas conforme a la invención son estas a temperaturas ordinarias de suerte que las puede trabajar cómodamente. Se puede prácticamente reglar a voluntad su viscosidad a cualquier valor deseado y tratarlas además sobre las máquinas de homogeneización usuales en la industria del barniz, tales como las calandrias, los moledores, etc. así como depositarlas sobre soportes con los medios habituales, por ejemplo, realizando los revestimientos con un rodillo o una rasera, al pistolete, o todavía sumergiendo los objetos a revestir en estas suspensiones. Los soportes revestidos con ayuda de estas suspensiones son llevados seguida y rápidamente a la temperatura de gelatinización que tiene lugar, generalmente, entre los 150 y los 170° aproximadamente. La gelatinización puede desde luego comenzar a temperaturas algo mas bajas y ser prácticamente terminada a estas temperaturas antedichas. En la mayor parte de los casos sin embargo es ventajoso calentar a una temperatura de 160 a 170°, o aún un poco mas. Los agentes de suspensión utilizados poseen ya a esas temperaturas una tensión de vapor muy sensible, pero la evaporación no se efectúa lo bastante de prisa como para provocar la formación de burbujas, pero siendo bastante rápida para quedar terminada en algunos minutos dando lugar a revestimientos que no contienen, prácticamente, agentes de suspensión volátiles. No es necesario tomar precauciones especiales como son, por ejemplo, las de efectuar la gelatinización en un espacio cerrado y en una atmósfera de vapor del agente gelatinizante.

El procedimiento es aplicable al cloruro de polivinilo de grado elevado de polimerización, así como a mezclas correspondientes de productos polimerizados en las cuales el cloruro de vinilo está contenido en proporción predominante respecto a los otros compuestos



polimerizables en condiciones análogas, mezclas en las cuales las propiedades y los caracteres del cloruro de polivinilo se encuentran sensiblemente conservadas. Mezclas de productos polimerizados conteniendo grandes cantidades de otras materias polimerizables cuyas propiedades se apartan sensiblemente de las del cloruro de polivinilo tienen generalmente una fuerte tendencia a disolverse y a hincharse en presencia de líquidos orgánicos, de suerte que el procedimiento que constituye el objeto de esta invención no presenta importancia práctica para estos productos.

10 Las suspensiones pueden contener productos de adición conocidos tales como los colorantes, los pigmentos, las materias de relleno, estabilizadores, etc.

Para la preparación del revestimiento sobre soportes lisos, en particular para los metales, es a menudo recomendable disponer sobre estos soportes capas de adherencia apropiadas, por ejemplo, resinas a base de urea o constituidas en parte con el aldehído butírico de ésteres polivinílicos acetalizados, o también volver rugosos los metales mecánicamente, atacarlos químicamente o, por ejemplo, producir sobre el hierro capas de fosfato, o capas de óxido sobre el aluminio. De esta manera se obtiene una notable adherencia de los revestimiento en cloruro de polivinilo. En el caso de soportes mas rugosos, por ejemplo, de papel o de cartón, está previa preparación no es en general necesaria. Si se quieren preparar objetos moldeados, por ejemplo, hojas o cuerpos huecos, en particular por inmersión de mandriles en la dispersión, es recomendable utilizar soportes o mandriles extremadamente bien pulidos.

A pesar del efecto gelatinizante limitado del agente de dispersión, los revestimientos, así como los objetos moldeados, son muy homogéneos y se distinguen por una elevada elasticidad y una gran resistencia mecánica. Así, por ejemplo, se pueden embutir los palas-



21 MA

5 tros que han sido recubiertos con un revestimiento de cloruro de polivinilo conforme a esta invención sin provocar ruptura de este revestimiento, y si se producen rupturas tienen lugar desde luego en el metal. En el caso de hojas aun se puede aumentar la resistencia a la rotura por un estirado a temperaturas a las cuales la materia comienza a volverse plástica.

10 Como los revestimientos y las hojas conforme a la invención no contienen plastificante, ni otros productos susceptibles de influir en el sabor o el olor, una vez que dicho agente de dispersión se ha volatilizado, se les puede utilizar ventajosamente en aplicaciones donde estén en contacto con productos de alimentación, por ejemplo, en el embalaje de productos o para el revestimiento interior de recipientes destinados a contener estos productos. En razón a la gran estabilidad de los revestimientos, según la invención, en presencia
15 de numerosos disolventes orgánicos, pueden ser igualmente utilizados para el revestimiento interior de bidones u otros recipientes para los carburantes, alcohol y productos análogos. Estos revestimientos presentan igualmente una gran resistencia a los ácidos diluidos y a las lejías.

20 EJEMPLO 1º.- 50 partes de cloruro de polivinilo que tiene un elevado grado de polimerización, son puestas en suspensión en 25 a 50 partes de ftalato de dimetilo y mezcladas con una fracción ligera de destilación del petróleo o con una esencia similar, con tolueno, o tetralina, hasta que se haya obtenido la consistencia deseada, lo que
25 es generalmente el caso cuando la cantidad del líquido de suspensión es igual o doble que la de cloruro de polivinilo.

30 La suspensión es seguidamente extendida sobre un soporte, por ejemplo, sobre un palastro de hierro guarnecido de resina a base de urea, y el palastro es calentado en un horno alrededor de los 160 a 170º hasta que el líquido de suspensión se haya evaporado sensiole-



21 MAY

mente, lo cual se producirá al cabo de algunos minutos. Aunque el ftalato de dimetilo sea llevado a ebullición a 164° bajo una presión de alrededor de 20 mm. de mercurio, su tensión de vapor es ya suficientemente elevada a la presión normal para que se evapore casi completamente al cabo de esta corta duración. Se obtiene así un revestimiento uniforme que tiene una buena adherencia y presenta una dureza y una elasticidad elevadas.

De la misma manera se puede obtener revestimientos o capas de impregnación sobre papel o sobre cartón.

Se procede de una manera similar para la preparación de hojas o de objetos moldeados por templado con esta sola diferencia, que se utilizan soportes cuyos mandriles presentan un grado de pulimento todo lo alto posible y en que se separa el revestimiento del soporte o del mandril después de enfriamiento.

Damos a continuación algunos otros ejemplos de suspensiones que pueden ser tratadas de la misma manera que en el caso del ejemplo anterior:

EJEMPLO 2°.- 44,5 partes de cloruro de polivinilo

36 " de tetralina

19,5 " de alcohol bencílico

EJEMPLO 3°.- 27,5 partes de cloruro de polivinilo

12,5 " de alcohol bencílico

37,5 " de tetralina

8,5 " de una esencia presentandose entre los

los 101 y los 160° aproximadamente y conteniendo 15% de componentes aromáticos, 10% de componentes nafténicos y 75% de componentes alifáticos.

4 " "white spirit" (alcohol puro)

EJEMPLO 4°.- 38 partes de cloruro de polivinilo



21M

20 partes de alcohol bencílico
34 " de tetralina
8 " de tolueno

5 EJEMPLO 5º.- 112 partes de cloruro de polivinilo
38 " de ftalato de dimetilo
250 " de tetralina

10 EJEMPLO 6º.- 100 partes de cloruro de polivinilo
100 " de lactato de butilo
100 " de la fracción de esencia mencionada
en el ejemplo 3º y que se presenta en-
tre los 101 y los 160º

15 EJEMPLO 7º.- 1125 partes de cloruro de polivinilo
380 " de ftalato de dimetilo
250 " de lactato de butilo
1625 " de un aceite de esquisto destilante a
90% por debajo de 230º

20 EJEMPLO 8º.- 1125 partes de cloruro de polivinilo
380 " de ftalato de dimetilo
1325 " del aceite de esquisto mencionado en
el ejemplo precedente
250 " de lactato de butilo
350 " de "white-spirit"

25 EJEMPLO 9º.- 1125 partes de cloruro de polivinilo
380 " de ftalato de dimetilo
600 " de acetato de etilo-glicol
600 " de "white-spirit"

30 EJEMPLO 10º.- 1125 partes de cloruro de polivinilo
380 " de ftalato de dimetilo
380 " de lactato de butilo
380 " de un disolvente formado por una



fracción de destilación del petróleo y
destilando 90% por debajo de 90°

380 partes de "white-spirit"

5 Para la preparación de hojas o revestimientos esta suspensión
es todavía preferiblemente diluida con ayuda de una mezcla por partes
iguales del disolvente mencionado antes y del "white-spirit".

Se puede igualmente añadir a esta suspensión pigmentos, por ejemplo,
45 partes de negro de humo, 400 partes de rojo de óxido de hierro,
200 partes de amarillo de cromo y 200 partes de verde de
10 óxido de cromo.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la preparación de revestimientos, productos de impregnación y objetos moldeados, en cloruro de polivinilo no plastificado, a partir de suspensiones de cloruro de polivinilo en polvo fino y teniendo un elevado grado de polimerización, y de un agente de suspensión orgánico que tiene en caliente una acción gelatinizante, caracterizado por el hecho de que, se pone en suspensión el cloruro de polivinilo en un líquido orgánico que no
20 actúa, a las temperaturas ordinarias, ni como gelatinizante ni como disolvente, pero que, por el contrario, tiene un efecto gelatinizante limitado a temperaturas superiores a 100° pero inferiores a las temperaturas de descomposición del cloruro de polivinilo, pudiendo ser evaporado el citado líquido orgánico a las antedichas temperaturas,
25 que la suspensión es seguidamente depositada sobre un soporte y rápidamente llevada, a fin de ser gelatinizada, a temperaturas

21 MAY 5



para las cuales el líquido de suspensión es ya fuertemente volátil, pero por debajo de las temperaturas que dan lugar a una formación de burbujas, siendo evaporado este líquido de suspensión casi completamente durante la gelatinización, y porque el revestimiento obtenido es separado de su soporte en su caso.

2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza una mezcla de un líquido orgánico, que no tenga prácticamente efecto gelatinizante a la temperatura de evaporación, y de un líquido orgánico volátil miscible con el primero y que tenga, en las mismas condiciones, un efecto gelatinizante.

3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza una mezcla de un líquido orgánico que no tenga prácticamente efecto gelatinizante a su temperatura de evaporación, de un líquido orgánico volátil no miscible, o parcialmente miscible, con el precedente y que tenga un efecto gelatinizante en las mismas condiciones, y de un tercer líquido actuando como tercer disolvente respecto a los dos primeros.

4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza como líquido que tiene un efecto gelatinizante, el ftalato de dimetilo, el alcohol benílico, el lactato de butilo, el glicolato de butilo.

5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza a título de líquido no gelatinizante un hidrocarburo que tenga un resto aromático y un resto alifático o ciclo-alifático, por ejemplo, la tetralina o los bencenos alquilos.

6^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza como líquido no gelatinizante un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo ciclo-alifático o una mezcla de los dos.



7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a, 3^a y 6^a, caracterizado por el hecho de que, se utiliza como tercer disolvente hidrocarburos aromáticos.

5 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, los soportes revestidos con la suspensión son rápidamente llevados a una temperatura del orden de 150 a 170° y mantenidos a esta temperatura durante algunos minutos.

10 9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, cuando se trata de producir revestimientos adherentes sobre superficies lisas, en particular sobre metales, se dispone sobre estos soportes una sub-capa de agarre formada, por ejemplo, por resinas a base de urea o constituidas en parte por aldehído butírico, ésteres polivinílicos acetilados, o también atacando químicamente el metal para formar, en el caso del hierro, una capa de fosfato o, en el caso del aluminio, una capa de óxido.

15 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se ponen en suspensión 50 partes de cloruro de polivinilo en 25 a 50 partes de ftalato de dimetilo y porque la suspensión es adicionada con una fracción ligera de destilación del petróleo, de tolueno o de tetralina, de manera que la cantidad de líquido de suspensión esté comprendida entre la del cloruro de vinilo y el doble de la de éste.

20 11^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión comprendiendo; 44,5 partes de cloruro de polivinilo, 36 de tetralina y 19,5 de alcohol bencílico.

25 12^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 27,5 partes de cloruro de polivinilo, 12,5 de alcohol bencílico, 37,5 de tetralina y 8,5 de una esencia obtenida entre 101 y 160° aproxima-

30

209418 21 MAY



damente, y conteniendo 10% de componentes naftánicos, 15% de componentes aromáticos y 75% de componentes alifáticos, y además conteniendo dicha suspensión 4 partes de "white-spirit" (alcohol puro).

5 13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 38 partes de cloruro de polivinilo, 20 de alcohol bencílico, 34 de tetralina y 8 de tolueno.

10 14ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 112 partes de cloruro de polivinilo, 38 de ftalato de dimetilo y 250 de tetralina.

15 15ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 100 partes de cloruro de polivinilo, 100 partes de lactato de butilo y otras 100 de una esencia presentandose entre los 101 y los 160ª, aproximadamente, y conteniendo 15% de componentes aromáticos, 10% de componentes naftánicos y 75% de componentes alifáticos.

20 16ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 1125 partes de cloruro de polivinilo, 380 de ftalato de dimetilo, 250 de lactato de butilo y 1625 de un aceite de esquisto destilante a 90% por debajo de los 230ª.

25 17ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 1125 partes de cloruro de polivinilo, 380 de ftalato de dimetilo, 1325 de un aceite de esquisto destilante a 90% por debajo de los 230ª, 250 de lactato de butilo y 350 de "white-spirit"

30 18ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo; 1125 partes de cloruro de polivinilo, 380 de ftalato de dimetilo, 600 de

21 MA



acetato de etilo-glicol y 600 de "white-spirit".

5 19^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se prepara una suspensión conteniendo: 1125 partes de cloruro de polivinilo, 380 de ftalato de dimetilo, 380 de lactato de butilo, 380 de un disolvente formado por una fracción de destilación del petróleo y con 90% destilante por debajo de los 90^o y 380 partes de "white-spirit".

20^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que, se incorporan pigmentos a las suspensiones.

10 21^a.- Procedimiento para la preparación de revestimientos, productos de impregnación y objetos moldeados, en cloruro de polivinilo no plastificado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 21 de Mayo de 1953.

Société A S C O

p. a.