

AÑO .....

Expediente núm. ....



244401

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

## 244401

**PATENTE DE INVENCIÓN** .....

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormalis Meister de nacionalidad  
Lucius & Brüning

alemana domiciliado en Frankfurt (Main), República Federal  
Alemana  
calle de ..... núm. ....

por:

« PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CAPAS MEJORADAS DE CLORURO  
DE POLIVINILO O MEZCLAS DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE POLIVI-  
NILO » .....

*bar*

Nº 9220

Agente Sr. D. Pablo Agudo Obregon .....



244401

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Bruning, residente en Frankfurt (M)-Hoechst, República Federal Alemana, por: "PRODUCCION DE REVESTIMIENTOS CON CLORURO DE POLIVINILO POR EL PROCEDIMIENTO DE SINTERIZACION EN CAPA FLUIDIFICADA".

-----

Memoria descriptiva

La presente invención se refiere a una obtención mejorada de revestimientos de cloruro de polivinilo y de copolímeros de cloruro de vinilo por el procedimiento de sinterización en capa fluidificada.

5            Es sabido que las materias sintéticas presentes en forma de fina distribución se fluidifican en una corriente de gas de dirección contraria a la de la fuerza de gravedad y pueden así formar un, llamado "fluidized bed". Por inmersión de objetos, especialmente metálicos, precalentados a una temperatura superior al punto  
10 de fusión del plástico correspondiente en la materia artificial fluidificada, ésta puede ser aplicada al objeto en forma de reves-

244401



15 timiento protector. Este procedimiento para la aplicación de un  
revestimiento de plástico es indicado con el nombre de procedimien-  
to de sinterización en capa fluidificada. Condición previa para un  
plástico fluidificable es la de que se encuentre en forma de polvos  
no pegajosos. La bondad de un revestimiento obtenido por el proce-  
20 dimiento de sinterización en capa fluidificada depende grandemente  
del tamaño de gránulos del plástico empleado. Los gránulos más gruesos  
se funden peor y producen superficies ásperas. Cuanto más pequeña  
es la granulometría, tanto más liso y homogéneo resulta el revestimiento.  
En el procedimiento de sinterización en capa fluidificada,  
el objeto para revestir es llevado a temperaturas tan elevadas que  
la capa de plástico del espesor deseado es aplicada por fusión por  
la cantidad de calor que se encuentra en la pieza. Para ello, son  
25 muy adecuadas materias plásticas con un campo de temperatura relativamente  
grande entre el punto de fusión y el punto de descomposición. En el  
cloruro de polivinilo y en los copolímeros de cloruro de vinilo este campo  
es pequeño y los productos son además muy fáciles de descomponer al  
calentarse. Por ello no ha sido hasta aquí  
30 posible obtener, con tales plásticos revestimientos satisfactorios  
por el procedimiento de sinterización en capa fluidificada.

Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para la obtención  
de revestimientos mejorados de plásticos de vinilo por un proceso  
de sinterización en capa fluidificada caracterizado por el hecho  
35 de que, en presencia de una pequeña cantidad de agua, se añade re-  
moviendo un plastificante a un cloruro de polivinilo o copolímero  
de cloruro de vinilo o a una mezcla pulverulenta de ellos, mezclan-  
do con la mezcla así obtenida una pequeña cantidad de una materia  
sólida inerte e insoluble en agua, en estado de fina distribución,

244401



40 se hace subir un gas inerte finamente distribuido por la menciona-  
da mezcla de plástico contenida en un recipiente y se sumerge un  
objeto de temperatura superior al punto de ablandamiento de la mez-  
cla de plástico en la capa fluidificada así obtenida

45 El procedimiento según la invención se refiere al empleo de  
cloruro de polivinilo y/o de copolímeros de cloruro de vinilo con  
un contenido de cloruro de vinilo del 85% hasta el 99,9% aproxima-  
damente y un 0,1% hasta un 15% aproximadamente de uno o varios  
otros monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo. Comonómeros  
adecuados son simplemente los ésteres alifáticos sin saturar de la  
50 fórmula general  $CH_2=CH-O-CO-R$  o  $CH_2=CH-CO-OR$ , donde R representa  
un radical alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo ésteres  
de vinilo, como formiato, propionato, butirato, estearato de vini-  
lo, pero preferiblemente acetato de vinilo, o ésteres de ácido acrí-  
lico, como por ejemplo metiléster, etiléster, butiléster, etilhexi-  
55 léster de ácido acrílico.

Como plastificantes son adecuados, ante todo, los ésteres de los  
ácidos ftálico, adípico, sebácico y fosfórico con compuestos alifá-  
ticos monohidroxilados de cadena recta o ramificada o con compues-  
tos cicloalifáticos, alquilaromáticos o aromáticos monohidroxilados  
60 con 5-25 átomos de carbono, como por ejemplo el di-2-etilhexilfta-  
lato (dioctilftalato), diciteloxilftalato, octadecilftalato, diexil  
ftalato, dioctiladipato, dioctilsebacato o tricresilfosfato. También  
pueden emplearse otras sustancias adecuadas como plastificantes de  
los plásticos indicados.

65 La temperatura de ablandamiento y la temperatura de descompo-  
sición del cloruro de polivinilo ablandado están bastante aleja-  
das, de modo que el material forma una película provista de cohe-  
sión sin fenómenos de descomposición cuando se calienta en forma

4- 244401



70 de capa fina, pero hasta aquí no fué posible la producción de unos  
75 polvos de cloruro de polivinilo que contuvieran plastificante y  
adecuados para la obtención de revestimientos por el procedimiento  
de sinterización en capa fluidificada porque los distintos grán-  
ulos se pegaban al añadirse el plastificante y no podían ya ser re-  
partidos de forma uniformemente fina, de modo que los revestimien-  
tos resultaban desiguales y no producían superficie satisfactoria  
alguna.

80 Para conservar la forma de polvos al absorberse el plastifican  
te y evitar la formación de aglomerados y para obtener excelentes  
y uniformes revestimientos, hay que tener en cuenta una serie de  
85 distintas medidas: es necesario que los polímeros en forma de pol-  
vos sean mantenidos en energica agitación durante la adición del  
plastificante. Para ello puede por ejemplo añadirse poco a poco el  
plastificante a los polvos de polímero en una mezcladora intensiva  
animada de rápida rotación, alimentándolo por ejemplo en forma de  
fina distribución.

90 El tiempo que se necesita para este proceso oscila mucho con  
las dimensiones del recipiente empleado, con la energía del movi-  
miento, el grado de distribución en el cual el plastificante es ali  
mentado y también con otros factores, como la clase del polímero  
95 empleado. Con una agitación muy intensa y en caso de cantidades no  
demasiado grandes, la absorción del plastificante puede haber con-  
cluído ya en un plazo de 1 - 10 minutos. Si se tiene un recipiente  
mezclador de grandes dimensiones que agita con relativa lentitud,  
la absorción del plastificante puede requerir una o varias horas.  
Sin embargo, en la mayoría de los casos, una intensa mezcla reduce  
el tiempo para ello necesario a unos 30 hasta 60 minutos, y prefe-  
riblemente unos 10 - 20 minutos.



# 244401

Se trabaja aproximadamente a temperatura ambiente, pero por lo general es ventajoso acelerar, mediante la alimentación de calor, la absorción del plastificante. Particularmente favorable es el aprovechamiento del calor de fricción producido durante la operación de mezcla. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la temperatura no tiene que superar determinados límites durante la operación de mezcla, según la proporción de plastificante y el valor K del polímero, ya que de otro modo se produce aglomeración.

Para el proceso son de considerar los polímeros de cloruro de vinilo y los copolímeros con un valor K de aproximadamente 60-80, prefiriéndose un valor de 65-75. Con un polímero de bajo valor K y una elevada proporción de plastificante, la temperatura-límite es relativamente baja, mientras que dicha temperatura es tanto más alta cuanto más alto es el valor K del polímero y más bajo el contenido de plastificante. En general, estas temperaturas-límite se encuentran en una zona comprendida entre aproximadamente 60° C y aproximadamente 150° C, y preferiblemente entre aproximadamente 90° C y 130° C. Por ejemplo, la temperatura-límite (producida por fricción) de una mezcla de 70 partes en peso de cloruro de polivinilo de valor K 65 y 30 partes en peso de dioctilftalato se encuentra entre aproximadamente 110° C y 120° C.

Las mezclas obtenidas de este modo, provistas de plastificantes y conteniendo entre un 5 y un 60, y preferiblemente entre aproximadamente 20 y 40 partes en peso de plastificante, no son aún adecuadas después del enfriamiento para revestimientos por el procedimiento de sinterización en capa fluidificada a consecuencia de la carga electrostática producida durante la operación de mezcla por la fricción de los distintos gránulos y por la eventual presencia de pequeñas cantidades de plastificante aun no completamente absorbido.



244401

130 Si se añaden ahora todavía pequeñas cantidades de 0,1 hasta  
aproximadamente 10 partes en peso, y preferiblemente 1 - 5 partes  
en peso, de una materia sólida inerte, insoluble en agua y en estado  
de fina distribución, tal como un pigmento, se obtienen mezclas muy  
135 aptas para el procedimiento con capa fluidificada y que utilizadas  
en el mismo producen buenos y continuos revestimientos. La adición  
de mayores cantidades de las materias sólidas propuestas según la  
invención no entorpece la capacidad de sinterización en capa flui-  
dificada, por lo cual es también posible cuando se consideren con-  
venientes las modificaciones de las propiedades de los revestimien-  
tos que la misma acarrea. La adición de la materia insoluble en agua  
sólida e inerte, del pigmento, se verifica convenientemente después  
140 de la absorción del plastificante y una vez que la mezcla se ha en-  
friado, y preferiblemente a temperatura ambiente. Sin embargo, puede  
también verificarse simultáneamente a la adición de plastificante  
si el plastificante se encuentra también en estado sólido. Como ma-  
terias en estado de fina distribución, inertes, sólidas e insolu-  
bles en agua para añadir según la invención, son de considerar los  
145 óxidos metálicos, como el óxido de titanio, el óxido de zinc, el  
óxido de aluminio, los sulfuros metálicos, como el sulfuro de zinc,  
las sales metálicas, como el carbonato de calcio o el sulfato de  
bario, el carbono en forma de hollín, los metales, como aluminio  
y los pigmentos, particularmente los del grupo de las ftalocianinas  
150 (según Colour Index nº 74160) y los colorantes del indantreno (se-  
gún Colour Index nº 71105). También pueden emplearse mezclas de ta-  
les materias. Las materias sólidas se distinguen en que son inertes  
a los polímeros y prácticamente insolubles en agua.

155 Se comprobó además que la presencia de una pequeña cantidad  
de agua en el procedimiento según la invención mejora considerable-  
mente la calidad de los revestimientos. Preferiblemente, antes aun



244401

de la adición de plastificante se le añade al cloruro de polivinilo y/o al copolímero de cloruro de vinilo una pequeña cantidad de agua en forma líquida o de vapor. Cuando, por razones cualesquiera, está ya presente agua, por ejemplo cuando se emplea un plástico en polvo húmedo que tiene el contenido de agua indicado, se puede prescindir de la adición de agua. Se añaden aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5 partes en peso, y preferiblemente 0,5 hasta aproximadamente 1 parte en peso de agua. También puede añadirse más agua, pero con ello no se mejora en general el efecto. El exceso de agua se evapora entonces, en la mayoría de los casos, durante el procedimiento. Con la adición de agua se mejora en medida sorprendente la uniformidad y la estructura superficial de los revestimientos en comparación con revestimientos obtenidos en igualdad de condiciones, pero con ausencia de agua.

Los agregados corrientes para aumentar la afinidad con los metales de los revestimientos de cloruro de polivinilo, como los copolímeros que contienen grupos carboxilo, por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico; los compuestos que contienen azufre, por ejemplo los factines (es decir aceites vulcanizados) entre otros, pueden, siempre que sean sólidos, ser añadidos a la mezcla con las materias adicionales según la invención y las materias adicionales líquidas pueden ser añadidas juntamente con los plastificantes.

Además, se añaden corrientemente aun por lo menos un estabilizador en cantidades de 0,1 hasta 5 partes en peso, y preferiblemente estabilizadores corrientes del comercio que contienen azufre y estaño, por ejemplo el estabilizador conocido bajo la denominación

8- 244401



17 M.

185 Los plásticos en polvo obtenidos por el procedimiento de la  
presente invención sirven para aplicarles revestimientos a objetos,  
especialmente objetos de metal. Con este fin, mediante una corrien-  
te de gas inerte, por ejemplo nitrógeno o aire, finamente distribui-  
do por ejemplo por una placa filtrante, se transforman los polvos  
190 contenidos en un recipiente en un lecho fluidificado y en ésta se  
sumergen luego por corto tiempo objetos metálicos calentados a una  
temperatura superior al punto de ablandamiento del plástico en pol-  
vo, por ejemplo 200-300° C. Se forman entonces por el procedimiento  
de la presente invención revestimientos muy uniformes y continuos,  
195 provistos de superficie lisa.

De no indicarse otra cosa, las indicaciones de cantidad hechas  
en los Ejemplos siguientes son partes en peso.

Ejemplo 1.

200 A 80 partes de cloruro de polivinilo en polvo (polímero de sus-  
pensión de valor K 65) se añaden, en una mezcladora intensiva de  
rápida rotación, 1 parte de agua, 20 partes de dioctilftalato, 1  
parte de un estabilizador corriente del comercio (17 M) que contie-  
ne azufre y estaño y 0,1 parte de un colorante azul de ftalociani-  
na. La absorción del plastificante ha concluido después de aproxi-  
205 madamente 15 minutos. Después, la mezcla tiene, a consecuencia del  
calor de fricción, una temperatura de 110° C. Una vez enfriada la  
mezcla se obtiene, mediante la ulterior adición de 2 partes de dió-  
xido de titanio, unos polvos bien susceptibles de aplicación en ca-  
pa fluidificada.

210 Los polvos así obtenidos son transformados en un lecho fluidi-  
ficado en un recipiente provisto en su fondo de una placa porosa de  
tamiz, mediante aire conducido a través de dicha placa tamizadora.  
En el citado lecho fluidificado se sumergen por corto tiempo cuer-  
pos metálicos que poseen una temperatura de unos 300° C, obtenién-  
215 dose un revestimiento continuo y homogéneo de superficie lisa.



# 244401

## Ejemplo 2.

220 A 60 partes de cloruro de polivinilo en polvo (valor K 65) se añaden, en una mezcladora intensiva de rápida rotación, 0,5 partes en agua, 40 partes de dioctilftalato, aproximadamente 1 parte de un estabilizador corriente del comercio (17 M) que contiene azufre y estaño y 0,1 parte de un colorante rojo de indantreno. Antes de la adición de los componentes líquidos, se precalentó a 80° C. con calor de fricción producido por agitación el cloruro de polivinilo en polvo. Después de unos 10 minutos ha concluido la absorción del  
225 plastificante. La mezcla tiene entonces una temperatura de unos 105° C. Después del enfriamiento, se obtienen, unos polvos susceptibles de aplicación en capa fluidificada mediante la ulterior adición de 2 partes de dióxido de titanio. Estos polvos producen, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, revestimientos continuos  
.230 de excelente superficie.

## Ejemplo 3.

235 A 70 partes de cloruro de polivinilo en polvo de valor K 65 se añaden, en una mezcladora de rotación rápida, 0,5 partes de agua, 30 partes de dioctiléster de ácido sebácico, 1,5 partes de estabilizador 17 M. La absorción de plastificante ha concluido después de unos 20 minutos y la temperatura final es de unos 100° C. Después del enfriamiento, se añaden bajo agitación 5 partes de sulfuro de zinc y se obtienen así unos polvos susceptibles de aplicación en capa fluidificada y que producen, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, revestimientos continuos de superficie lisa.  
240

## Ejemplo 4.

245 A 70 partes en peso de cloruro de polivinilo en polvo de valor K 65 se añaden en una mezcladora de rápida rotación 0,5 partes de agua, 30 partes de dioctiladipato y 1,5 partes de estabilizador (17 M). La absorción de plastificante ha concluido en unos 15 mi-



244401

nutos y la temperatura final es de aproximadamente 105° C. Después del enfriamiento, se obtiene mediante la adición ulterior de 5 partes de carbonato de calcio unos polvos susceptibles de aplicación en capa fluidificada y que producen, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, revestimientos continuos de buena superficie.

250

Ejemplo 5.

A 60 partes de cloruro de polivinilo en polvo de valor K 65 se añaden en una mezcladora intensiva de rápida rotación aproximadamente 0,5 partes de agua, 40 partes de tricresilfosfato y 2,0 partes de estabilizador (17 M). La absorción de plastificante ha concluido en unos 20 minutos y la temperatura final es de 100° C. Mediante la ulterior adición a la mezcla, después de su enfriamiento, de 3 partes de aluminio en polvo, se obtiene un polvo susceptible de ser aplicado en capa fluidificada y que, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, produce revestimientos continuos.

255

260

Ejemplo 6.

A una mezcla de 70 partes de cloruro de polivinilo en polvo y 10 partes de copolímero de cloruro de vinilo con acetato de vinilo (87:13) se añaden en una mezcladora de rápida rotación 1 parte de agua, 30 partes de dioctilftalato y 1,5 partes de estabilizador (17 M). La absorción de plastificante ha concluido después de unos 15 minutos y la temperatura final es de 100° C. Mediante la sucesiva adición a la mezcla, después de su enfriamiento, de 2 partes de hollín, se obtienen unos polvos bien susceptibles de ser aplicados en capa fluidificada y que, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, producen revestimientos continuos y de buena superficie.

265

270

Ejemplo 7.

A 60 partes de cloruro de polivinilo en polvo de valor K 60 se añaden en una mezcladora intensiva de rápida rotación aproximadamente 0,5 partes de agua, 40 partes de dietilxilftalato y 1,5 partes de estabilizador (17 M). La absorción de plastificante ha concluido después de unos 10 minutos y la temperatura final es de

275



- 11 - 244401

280 95° C. Luego se añade, mezclando, 1 parte de ftalocianina azul y se obtiene así unos polvos susceptibles de ser aplicados en capa fluidificada y que, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, producen revestimientos continuos de superficie lisa.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 28 de Septiembre de 1.957, bajo el número F 24 053 IVc/22g, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

285

REIVINDICACIONES

290 1). Procedimiento para la obtención de revestimientos mejorados de cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, caracterizado por el hecho de que en presencia de una pequeña cantidad de agua se añade un plastificante, removiendo enérgicamente, a por lo menos un polímero termoplástico en polvo de cloruro de vinilo, constituido en un 85-100% de unidades de cloruro de vinilo, se añade luego una pequeña cantidad de un pigmento inerte en estado de fina subdivisión y se producen con los polvos así obtenidos, de manera en sí conocida, revestimientos sobre objetos por el procedimiento de sinterización en lecho fluidificado.

295

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse polímeros de un valor K de aproximadamente 60 - 80, y preferiblemente de 65 - 75.

300

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por realizarse la absorción de plastificante a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y aproximadamente 130°.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por añadirse un estabilizador.

244401



305

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por añadirse una substancia para mejorar la afinidad del revestimiento a la base metálica.

310

6). Producción de revestimientos con cloruro de polivinilo por el procedimiento de sinterización en capa fluidificada, caracterizado por utilizarse una mezcla constituida en 95 hasta 40 partes en peso aproximadamente por un polímero termoplástico en polvo de cloruro de vinilo, constituido en un 85 - 100% aproximadamente por unidades de cloruro de vinilo, un 5 a 60 partes en peso aproximadamente de un plastificante, 0,1 hasta 5 partes en peso aproximadamente de agua, 1 hasta 5 partes en peso aproximadamente por lo menos de un pigmento inerte y 0,1 hasta 2 partes en peso aproximadamente de un estabilizador que contiene azufre y estaño.

315

7). PRODUCCION DE REVESTIMIENTOS CON CLORURO DE POLIVINILO POR EL PROCEDIMIENTO DE SINTERIZACION EN CAPA FLUIDIFICADA.

320

Esta Memoria consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 27 de Septiembre de 1.958