

252933



PATENTE DE INVENCIÓN

ICI Case No.D/P 13786

252933
Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para revestir materiales con una composición de cloruro de polivinilo."

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED; entidad británica, domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1.

Este invento se refiere a composiciones perfeccionadas de cloruro de polivinilo, especialmente útiles como revestimientos y adhesivos.

Es bien sabido que cuando se revisten con
5. composiciones de recubrimiento de cloruro de polivini



- lo, capas inferiores tales como materiales textiles compuestos de fibras sintéticas, el resultado es a menu do poco satisfactorio a causa de que la adherencia entre la capa aplicada y la materia textil u otro sostén, es defectuosa. El revestimiento satisfactorio de capas inferiores tales como materiales textiles constituidos por celulosa regenerada, poliamidas, poliésteres no-celulósicos y poliacrilonitrilo, con composiciones de cloruro de polivinilo, es particularmente molesto.
- 5.
10. Aunque se conoce el obtener una adherencia mejorada entre el revestimiento de composiciones de cloruro de polivinilo y los materiales textiles sintéticos, mediante el empleo de poliisocianato, los medios anteriormente descritos de empleo de estos poliisocia
15. natos, no siempre proporcionan una adherencia suficien temente mejorada, y algunas veces dan origen a propieda des indeseables en el producto terminado, por ejemplo, una rigidez o una decoloración excesiva; además, dichos medios implican a veces el empleo de copolímeros espe
20. ciales de cloruro de vinilo.

Se ha comprobado que la adherencia entre las composiciones de revestimiento de cloruro de polivinilo, y las capas inferiores tales como los materiales tex

25. tiles constituidos por las fibras sintéticas antes mencionadas, pueden mejorarse incorporando a la composi

ción de revestimiento de cloruro de polivinilo, un poliisocianato o una substancia capaz de comportarse como un poliisocianato, al calentarse, y un poliester que reaccione con el isocianato y sea completamente

252933

252933



líquido por encima de 20°C y, con preferencia, por encima de 15°C; y que se obtenga por la condensación de α , ω -dioles alifáticos de cadena lineal y ácidos α , ω -dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal, opcionalmente

5. junto con hasta el 20% molar de otros dioles y ácidos dicarboxílicos, eligiéndose los reactivos de tal modo que en el poliéster producido, la relación del número total de átomos de carbono presentes, al número total de átomos de oxígeno sea, por lo menos, de 5 a 2. En la
10. patente norteamericana nº 2.749.329, y en las solicitudes pendientes del solicitante, nº 15.798/56 y 27.431/56, se proporcionan ejemplos de estos poliésteres.

- Así, de acuerdo con este invento, se proporcionan composiciones perfeccionadas de cloruro de polivinilo,
15. caracterizadas por contener un poliisocianato o una substancia susceptible de comportarse como un poliisocianato cuando se calienta, y un poliéster que reaccione con el isocianato, como antes se define, y que es completamente líquido por encima de 20°C. y, con preferencia, por
20. encima de 15°C.

- Los poliésteres líquidos y reactivos con el isocianato, que se emplean en este invento, son predominantemente de cadena terminada por grupos hidroxilos. Son excelentes plastificadores para el cloruro de polivinilo. Pueden
25. incorporarse con las composiciones de los revestimientos de cloruro de polivinilo, en presencia o en ausencia de otros plastificadores que no sean reactivos para los isocianatos, así como de los pigmentos, disolventes, cargas y estabilizadores comunmente añadidos a las

252333

252703



composiciones de revestimiento de cloruro de polivinilo.

- El poliisocianato a emplear, puede ser cualquier poliisocianato, tal como diisocianato de 1:6-hexametileno, diisocianato de 2:4-tolueno, diisocianato de 2:6-tolueno, y mezclas de los mismos, diisocianato, de difenil metano, diisocianatos de difenil metano tales como los descritos en las solicitudes n^o 10.326/57 y 34.144/57, triisocianato de 4:4':4"-trifenil-metano, y diisocianato de 3:3'-dimetilfenileno-4:4'. Sin embargo, se prefiere, dado que las capas se curan a temperaturas elevadas, emplear isocianatos de baja volatilidad de los cuales son ejemplo los anteriores diisocianatos de difenilmetano, y los triisocianatos anteriores, o emplear derivados de poliisocianatos que se obtengan por reacción de alcoholes di y/o trihídricos con diisocianatos, o emplear polímeros de isocianurato, tal como se describen en la memoria n^o 35.081/56, cuyos derivados y polímeros de isocianurato se comportan como poliisocianatos, al calentarlos.
20. Corrientemente el poliisocianato o la sustancia capaz de comportarse como tal, se halla presente en proporción de 2% a 20% en peso de cloruro de polivinilo en la composición, y con preferencia, de 5% á 15% en peso de cloruro de polivinilo. El poliéster líquido según lo antes indicado, está presente en una cantidad de 5% a 50% en peso del cloruro de polivinilo en la composición y, con preferencia, de 5% á 25% en peso del cloruro de polivinilo.

Cuando las composiciones a que este invento se

252933

252933



- refiere se emplean para revestimientos, pueden aplicarse de una solicitud en la que todos los ingredientes, comprendiendo el isocianato y el poliester, se hallen disueltos, añadiéndose el isocianato inmediatamente antes de la aplicación. Como variante y muy convenientemente, el isocianato y el poliester pueden añadirse, el primero con preferencia inmediatamente antes de la aplicación, a un plastisol, o sea una suspensión de cloruro de polivinilo finamente dividido en un plastificador no reactivo para el isocianato, o a un organosol, esto es, una suspensión de cloruro de polivinilo en una mezcla de disolvente y un plastificador no reactivo para el isocianato. Las cubiertas se curan por calefacción. Si se desea, para obtener efectos especiales pueden aplicarse otras capas libres de isocianato y de poliester.
- 5.
- 10.
- 15.

- Aunque las composiciones de cloruro de polivinilo objeto de este invento son especialmente valiosas para usarse como revestimientos de textiles, son también importantes para revestir una gran variedad de otros soportes constituidos por materiales naturales y sintéticos. Así, por ejemplo, las composiciones de cloruro de polivinilo pueden emplearse para revestir artículos de caucho natural y sintético y otros polímeros, por ejemplo, caucho natural, caucho poliuretano, caucho butadieno-acrilonitrilo, caucho estireno/butadieno, cloruro de polivinilo, poliamidas, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, tereftalato de plietileno, resinas de fenol-formaldehído, resinas de
- 20.
- 25.

252933



1959

- 6 -

252933

melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, cuero y madera.

- Las composiciones de cloruro de polivinilo de este invento pueden emplearse también como adhesivos y son especialmente útiles para trabar artículos constituidos por cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos bien por cloruro de polivinilo o por algún otro material, Así, por ejemplo, las composiciones pueden usarse en las fabricaciones de calzado moldeado partiendo de cloruro de polivinilo para sujetar los materiales constitutivos de la suela, formados por poliuretano u otros materiales elastómeros a los anteriores. Pueden también usarse para trabar a los metales películas de cloruro de polivinilo. Cuando las composiciones se utilizan como adhesivos para sujetar artículos de cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos por cloruro de polivinilo o algún otro material, dichos artículos se revisten con la composición de cloruro de polivinilo y se colocan uno en contacto con otro, con preferencia sometidos a presión, completándose el proceso de sujeción, por aplicación de calor.
5. son especialmente útiles para trabar artículos constituidos por cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos bien por cloruro de polivinilo o por algún otro material, Así, por ejemplo, las composiciones pueden usarse en las fabricaciones de calzado moldeado partiendo de cloruro de polivinilo para sujetar los materiales constitutivos de la suela, formados por poliuretano u otros materiales elastómeros a los anteriores. Pueden también usarse para trabar a los metales películas de cloruro de polivinilo. Cuando las composiciones se utilizan como adhesivos para sujetar artículos de cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos por cloruro de polivinilo o algún otro material, dichos artículos se revisten con la composición de cloruro de polivinilo y se colocan uno en contacto con otro, con preferencia sometidos a presión, completándose el proceso de sujeción, por aplicación de calor.
10. partiendo de cloruro de polivinilo para sujetar los materiales constitutivos de la suela, formados por poliuretano u otros materiales elastómeros a los anteriores. Pueden también usarse para trabar a los metales películas de cloruro de polivinilo. Cuando las composiciones se utilizan como adhesivos para sujetar artículos de cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos por cloruro de polivinilo o algún otro material, dichos artículos se revisten con la composición de cloruro de polivinilo y se colocan uno en contacto con otro, con preferencia sometidos a presión, completándose el proceso de sujeción, por aplicación de calor.
15. composiciones se utilizan como adhesivos para sujetar artículos de cloruro de polivinilo a otros artículos constituidos por cloruro de polivinilo o algún otro material, dichos artículos se revisten con la composición de cloruro de polivinilo y se colocan uno en contacto con otro, con preferencia sometidos a presión, completándose el proceso de sujeción, por aplicación de calor.
20. to con otro, con preferencia sometidos a presión, completándose el proceso de sujeción, por aplicación de calor.

Este invento se aclara, sin limitarse, por lo ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son poderales.

25. EJEMPLO 1.

Una mezcla de 1.544 partes de 1:5-pentano-diol, 1.056 partes de ácido glutárico y 779 partes de ácido adípico, se calentó y agitó a 250°C. en una corriente de gas inerte, hasta que el valor de ácido fué inferior a



252753

0,3 mg. KOH/g. El poliester así producido tenía un valor de ácido de 1,3 mg KOH/g., un valor de hidroxilo de 37,7 mg. KOH/g., una viscosidad, a 25°C. de 105 poises, y era completamente líquido a temperaturas superiores a 13,5°C.

5.

Durante 1 hora se calentaron juntas en acetato de etilo, de 75 a 80°C., 200 partes de diisocianato de 2:4-tolileno, 23 partes de glicerol y 21,2 partes de glicol dietilénico, para obtener un producto de reacción (A) que contenía 75% de sólidos.

10.

Se preparó un plastisol de acuerdo con la siguiente fórmula.

15.

Polímero de cloruro de vinilo, for mador de pasta	100 partes
Estearato cálcico	2 "
Fosfato de tritolilo	80 "
Poliester, según lo antes descrito	10 "
Producto de reacción A	10 "

20.

Con este plastisol se cubrió una tira de tejido de terileno de poco peso (89 g. por yarda cuadrada). El tejido revestido se calentó durante 10 minutos a 120°C. A continuación se aplicaron otras capas de plastisol sin producto de reacción (A) pero por lo demás igual al antes descrito, y el revestimiento (B) se

25.

gelificó calentando durante 5 minutos a 170°C. Se ensayó la fuerza de trabazón entre la capa (B) y el material inferior, midiendo la fuerza necesaria para separar la capa del tejido, en una tira de una pulgada. Se comprobó que era de 15 libras/pulgada de anchura, comparada con



25273 } 260

2,4 libras/pulgada de anchura para un plastisol de revestimiento que no contenía producto de reacción de isocianato (A) y por lo demás idéntico al revestimiento (B).

5. La sustitución del poliéster en las fórmulas del plastisol usadas para producir el revestimiento (B) antes descrito, por un peso igual de adipato de polipropileno dió por resultado un tejido revestido en el que la fuerza de trabazón entre el revestimiento y el material inferior era de 5,8 libras/pulgada de ancho, Cuando se utilizó el sebacato de polipropileno, como poliéster, la fuerza de trabazón fué de 9 libras/pulgada de ancho.

EJEMPLO 2.

15. Un caucho de poliuretano fundido y curado, se frotó con disolvente para eliminar el lubricante del molde, se lijó ligeramente para retirar la superficie lustrosa y se frotó de nuevo con disolvente para eliminar las partículas del lijado. El disolvente usado, era el etanol. El caucho se pintó con un plastisol preparado como se describe en el ejemplo 1 (o sea que contenía producto de reacción A). A continuación se aplicaron otras capas de plastisol preparadas sin producto de reacción (A) y el revestimiento (B) se gelificó calentando durante 5 minutos a 170°C. Se obtuvo una buena trabazón entre el revestimiento y el material inferior.

20. El procedimiento se repitió, pero empleando siempre un plastisol que no contenía producto de reacción (A). Se obtuvo una trabazón muy deficiente entre el revestimiento y el material inferior.

30.

25350

2



959

25250

EJEMPLO 3.

Se preparó una plancha de caucho butadieno-acrilonitrilo, con los ingredientes siguientes:

	Caucho butadieno-acrilonitrilo	100 partes
5.	Oxido de cinc	5 "
	Azufre	1 "
	Monosulfuro de tetrametil-tiuram	2 "
	Acido esteárico	1 "
	Silicato de aluminio	70 "
10.	Glicol dietileno	3 "

La mezcla siguiente se vulcanizó a 106°C durante 15 minutos.

La superficie de la plancha de caucho se lijó y frotó con disolvente, y luego se pintó con el adhesivo siguiente:

	Cloruro de polivinilo	100 partes
	Estearato cálcico	2 "
	Fosfato de tritolilo	80 "
20.	Producto de reaccion A de isocianato, como se usa en el ejemplo 1.	10 "
	Poliester reactivo como se usa en el ejemplo 1	10 "

Después de la aplicación del adhesivo anterior, se aplicó un plastisol de cloruro de polivinilo, que tenía:

25.	Cloruro de polivinilo	100 partes
	Estearato cálcico	2 "
	Fosfato de tritolilo	80 "

La plancha revestida se calentó durante 10 minutos a 160°C y se obtuvo una excelente trabazón entre el caucho nitrilo y el revestimiento de cloruro de polivinilo.

252233



1959

252233

Cuando se revestieron planchas de caucho nitrilo con cloruro de polivinilo en ausencia del adhesivo anterior, la adherencia fué muy reducida, y la capa de cloruro de polivinilo podía desprenderse facilmente.

5. EJEMPLO 4.

Se preparó una composición de cloruro de polivinilo con los materiales siguientes:

	Cloruro de polivinilo	100 partes
	Laurato de cadmio-bario	2 "
10.	Aceite de soja epoxidizado	3 "
	Adipato de polipropileno modificado con ácido	55 "

La composición se gelificó en un molino a 160°C.

15. Las planchas de esta composición se pintaron con el mismo adhesivo empleado en el ejemplo 3 y las dos superficies adhesivas se pusieron en contacto. Este conjunto se calentó durante 20 minutos a 120°C y se obtuvo una buena trabazón.

20. Cuando como adhesivo para combinar las planchas de la composición anterior de cloruro de polivinilo se empleó un plastisol de cloruro de polivinilo que no contenía poliisocianato ni poliéster reactivo con el poliisocianato, las planchas pudieron luego separarse facilmente y la trabazón era muy deficiente.

25.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica.

252933



- 11 -

252933

- debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 5 de Noviembre de 1958 nº 35.497 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "Procedimiento para revestir materiales con una composición de cloruro de polivinilo "; caracterizándose por lo siguiente:
5. de 1958 nº 35.497 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención
10. por 20 años en España: "Procedimiento para revestir materiales con una composición de cloruro de polivinilo "; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento según lo especificado, caracterizado por comprender el aplicar al material de bases una composición según lo anteriormente descrito, y el calentar luego el material revestido.

20. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por aplicarse otra capa de composición de cloruro de polivinilo exenta de poliisocianato o de substancia susceptible de portarse como un poliisocianato, sobre la capa de composición de cloruro de polivinilo, que contiene poliisocianato, antes de calentar el material revestido.

25. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por aplicarse practicamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos 1, 2 y 3.

4ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la unión de artículos de cloruro de polivinilo a otros



1959

5. artículos de cloruro de polivinilo o de otro material, y por comprender el aplicar una capa de la composición de cloruro de polivinilo, según lo anteriormente descrito, a la superficie de los artículos, el colocar las superficies revestidas de los artículos en contacto entre sí, y el calentar luego los artículos para completar el procedimiento de trabazón.

10. 5ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 4ª, y caracterizado por aplicarse practicamente tal como se ha descrito con referencia al ejemplo 4.

15. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado, caracterizado por emplearse composiciones de cloruro de polivinilo que contienen un poliisocianato o una substancia susceptible de portarse como un poliisocianato al calentarse, y un poliéster reactivo para el isocianato, como antes se ha definido completamente líquido por encima de 20°C. y con preferencia por encima de 15°C.

20. 7ª.- Procedimiento según lo especificado, caracterizado por emplearse composiciones según lo especificado en la reivindicación 6ª, y porque estas contienen un plastificador no-reactivo para los isocianatos.

25. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado porque el poliisocianato o la substancia susceptible de comportarse como un poliisocianato, está presente en la proporción ponderal de 2% a 20% del cloruro de polivinilo de la composición, y con preferencia de 5% a 15% del cloruro de polivinilo,

252933



y el poliéster líquido se halla presente en una proporción ponderal de 5% a 50% del cloruro de polivinilo de la composición, y con preferencia de 5% a 25% del cloruro de polivinilo.

9ª.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 6ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque la sustancia capaz de comportarse como un poliisocianato se obtiene haciendo reaccionar con diisocianatos, alcoholes do- y/o trihídricos.

10ª.- Procedimiento para revestir materiales con una composición de cloruro de polivinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 OCT. 1959

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. R.