

305727



305

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de introducción
por diez años para España y sus Posesiones, titulada :

PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE COMPUESTOS
DE REVESTIMIENTO FINAMENTE
DIVIDIDOS ;

Solicitante: KNAPSACK-GRIESHEIM A.G.
Nacionalidad Alemana
Residente en Knapsack bei Köln (Alemania)

305927



MEMORIA DESCRIPTIVA.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtención de compuestos de revestimiento, y más concretamente a un método nuevo para la preparación de resinas de polivinilo en forma pulverulenta, adecuadas para ser utilizadas como materiales de revestimiento de ciertos cuerpos en los que este material pulverulento se aplica cuando dichos cuerpos u objetos se hallan calentados a determinadas temperaturas, y por consiguiente, se funde, formando el revestimiento de dichos cuerpos u objetos.

10 Existe un método nuevo que gana amplia aceptación, en el que el material de revestimiento en estado pulverulento se fluidifica en un lecho, pasando una corriente de distribución de aire hacia arriba, a través de un depósito que contiene el material. El objeto a recubrir se sumerge en un lecho fluidificado donde el material pulverulento se adhiere a la superficie y se funde sobre la misma, para unirse y constituir un revestimiento continuo y uniforme. La calidad del revestimiento puede perfeccionarse comunicando un movimiento de vaivén lateral al objeto calentado que se va a recubrir, mientras se halle sumergido en el lecho fluidificado.

20 Si bien la presente invención se refiere a la preparación de un material pulverulento para su utilización en el procedimiento de revestimiento por lecho fluidificado, es evidente que dicho material puede aplicarse también a otras técnicas; así por ejemplo, el material a recubrir puede sumergirse en el polvo inerte, o bien el polvo suspendido en

305927



una corriente de gas, pueda extenderse sobre la superficie del objeto. Tal como se utiliza en la presente invención, el término "revestimiento a fusión" o "procedimiento de revestimiento a fusión" se refiere a los procedimientos, incluyendo el de lecho fluidificado, en los que se aplica el material pulverulento formando capas, sobre la superficie calentada de un objeto a recubrir, fundiéndose sobre la misma para formar dicho revestimiento.

Se ha descubierto que se puede aplicar un revestimiento excelente sobre la superficie de objetos diversos utilizando un procedimiento desconocido y especial para preparar previamente resinas de polivinilo, para su utilización como materiales formadores de las capas. Particularmente esta invención se refiere al tratamiento de resinas de polivinilo llamadas "de grado pastoso" para su utilización en procedimientos de revestimiento a fusión. Debido a que las resinas de polivinilo de grado pastoso se destinan especialmente a proporcionar revestimientos superiores, su utilización en procesos de revestimiento a fusión es particularmente conveniente. Sin embargo, hasta ahora no se ha descubierto método alguno mediante el cual estas resinas de polivinilo pudieran someterse a un procedimiento para facilitar sus usos con procesos de revestimiento a fusión, en especial cuando se trata de procedimientos de lecho fluidificado.

Según la invención, existe un procedimiento para la preparación de compuestos de revestimiento finamente divididos para su utilización en los procesos de revestimiento a fusión, el cual comprende las fases de mezclar el plastificador con resina de polivinilo de grado pastoso, someter esta mezcla a una solvación, y subdividirla, ya solvatada,

605927 11



de plastificador y resina, en polvo fino.

60 Ejemplos de resinas de polivinilo de grado pastoso es-
pecíficamente tratadas según la invención comprenden el
cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de polivini-
lo, mezclas de cloruro de polivinilo con copolímeros de
cloruro de vinilo y mezclas de cualquiera de los anterio-
65 res con porciones ínfimas (menos del 20%) de otros siste-
mas resinosos. Ejemplos de los copolímeros a los que se ha-
ce referencia son los copolímeros de cloruro de polivinilo
y formato de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinili-
deno, éteres alquilos de vinilo, ésteres maleicos, éste-
70 res fumáticos, ésteres acrílicos o acrilonitrilo. Ejemplos
del sistema de resinas mencionadas, son resinas de hidrocar-
bono, acrílicas, ésteres de colofonia, ácido abiético y sus
derivados. En tanto que el término "cloruro de polivinilo"
se utilizará generalmente en la memoria presente, debe te-
75 nerse en cuenta, sin embargo, que incluye los copolímeros
antes ejemplificados, de cloruro de polivinilo, mezclas
de copolímeros de vinilo y mezclas de cualquiera de és-
tos con otros sistemas de resinas.

Las resinas de cloruro de polivinilo de grado pastoso,
80 la polimerización y el secado pulverizador están general-
mente caracterizados por un tamaño de partículas muy pe-
queño y por un peso molecular que va del medio al elevado.
El tamaño de partícula de cloruro de polivinilo de grado
pastoso comercialmente disponible oscila entre 0,2 y los
85 9 micrones, pero con preferencia el tamaño de las partícu-
las es menor de 2 micrones. En la práctica se acepta gene-
ralmente hacer referencia a los pesos moleculares de las
resinas en términos de su viscosidad en una solución de
disolvente. A este respecto, la viscosidad específica de
90 las resinas de cloruro de polivinilo comercialmente dispo-

-4-
305927



nibles, oscilará entre 0,40 y 0,60 medida mediante un contenido de resina del 4% en nitrobenceno a 30°C. Las resinas de grado pastoso que tienen una viscosidad específica en la porción inferior de esta escala, se consideran como resinas de peso molecular entre medio y elevado, y las que lo tienen en la porción superior de la citada escala se consideran como de peso molecular elevado.

95

100

105

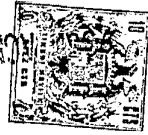
110

115

120

Las resinas de grado pastoso de cloruro de polivinilo son disponibles fácilmente en el mercado. Estas resinas, se mezclan con un plastificador adecuado, en cantidades suficientes para formar un líquido del que se hace referencia bajo el nombre de "plastisol". Los disolventes orgánicos o diluyentes pueden incluirse en el plastisol dando como resultado un material líquido de revestimiento del que se hace referencia con el nombre de "organisol". En cualquiera de ambos casos la solución resultante ha de ser viscosa no más que para facilitar la aplicación de un revestimiento mediante una inmersión convencional, un rociamiento o cualquier otra técnica de revestimiento mediante una solución. Pueden añadirse otros materiales diversos a los componentes anteriores de plastisoles y organisoles tales como estabilizadores y rellenos, con objeto de dotar al revestimiento, de determinadas propiedades. Tras haber aplicado al objeto el plastisol o el organisol, el mismo se calienta, originando con ello una solución mutua irreversible o "solvación" del plastificador y la resina. Este procedimiento se le ha reconocido con frecuencia anteriormente con el nombre de "fusión" pero para los fines de la presente invención y con objeto de no confundirse con el tipo de fusión del revestimiento, el procedimiento se reconocerá bajo el nombre de "solvación". Cuando se trata

305927



de organisoles se ha de aplicar la cor no solamente para que se produzca la solvación sino también para volatilizar por completo el disolvente orgánico del revestimiento.

125

De conformidad con la presente invención, el cloruro de polivinilo de grado pastoso se mezcla con un plastificador sometiéndose la pasta resultante o líquido al procedimiento de la solvación y la mezcla, ya solvatada, se somete a una operación ulterior de molienda para obtener un polvo adecuado para su uso en procedimientos de revestimiento a fusión.

130

135

Para llevar a cabo la solvación de la mezcla de resina y de plastificador, es necesario someter a dicha mezcla a temperaturas elevadas. Ventajosamente, la eficiencia del procedimiento de solvación puede mejorarse aplicando fuerzas considerables de mezcla de corte a cizalla al plastisol. Simultáneamente, se le somete a temperaturas elevadas; estas fuerzas de corte a cizalla pueden aplicarse utilizando cualquier medio convencional. Convenientemente, los procedimientos de solvación que utilizan sólo calor, llevarán la referencia, en lo sucesivo, de "inertes" y con relación a los que utilicen una combinación de calor y fuerzas de corte a cizalla, éstos se denominarán "activos".

140

145

El método que se prefiere en esta invención comprende la solvación activa de la resina y del plastificador. Los objetos revestidos con una resina solvatada activamente muestran un aumento completamente inesperado en la resistencia de la película del revestimiento. Además, la técnica de la solvación activa tiene la ventaja de un costo de producción reducido, ofreciendo un medio no costoso para la fabricación de polvos con elevadas cargas de relleno. También se ha observado en diferentes ocasiones, en parti-

150

305927

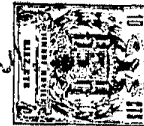


155 cular cuando se sigue el procedimiento con resinas de cloro-
ruro de polivinilo de tamaño de partículas extremadamente
fino y peso molecular entre medio y elevado, que la solva-
ción activa puede producir un material de revestimiento
aplicable a temperaturas inferiores a las que se precisan
para formulaciones similares preparadas mediante solvación
160 inerte. Esta disminución de temperaturas a las que puede
fundirse la resina plastificada sobre la superficie de un
objeto que se ha de revestir, constituye un resultado ines-
perado, siendo de un valor comercial considerable, ya que
una temperatura inferior de aplicación simplifica el pro-
cedimiento del revestimiento a fusión.

165 De acuerdo con una variante ejecutiva en el método de
la presente invención, la mezcla de resina y plastifica-
dor puede, si se desea, solvatarse por medios inertes. En
su forma más sencilla, esta solvación inerte se realiza
"in situ" simplemente colocando un recipiente, con prefe-
170 rencia una cubeta de poco fondo, de resina y plastificador
en un horno, durante el tiempo suficiente para que se com-
plete el proceso de solvación. La solvación inerte puede
llevarse a cabo mediante una base continua, vertiendo una
corriente de la solución dentro de un único rodillo calen-
175 tado. Cuando la temperatura y la velocidad del citado rodi-
llo se han ajustado adecuadamente, la resina totalmente
solvatada puede extraerse de forma continua de allí. Las
resinas de cloruro de polivinilo solvatadas de manera iner-
te están sometidas a la molición para producir un material
180 pulverulento adecuado para su aplicación en procesos de re-
vestimiento a fusión en la misma forma que se hace con las
resinas solvatadas activamente.

Respecto a las resinas de cloruro de polivinilo de grado
pastoso utilizadas como material inicial, debe hacerse cons

305927



185

tar que no siempre están disponibles los grados comerciales de resinas que produzcan las propiedades de formulación finales requeridas. Por esta causa puede ser necesario fundir el copolímero y otros materiales resinosos con la resina de polivinilo en grado pastoso, con anterioridad a que se

290

produzca la solvación. El fin que se persigue con la adición de diversos otros copolímeros u otros materiales resinosos al cloruro de polivinilo de grado pastoso consiste en modificar las propiedades químicas, físicas o físicoquímicas de la resina de revestimiento. Por ejemplo, se necesi-

195

tan características diferentes de flujo de resina con objetos que tienen diferente medida y forma. Puede apreciarse que cuando se trata de revestir una pantalla fina, la resina de revestimiento, al calentarla a temperaturas de aplicación debe fluir fácilmente y tener una viscosidad relati-

200

vamente baja; por el contrario, según si se ha de aplicar un revestimiento grueso a una lámina de metal en proceso de revestimiento por fusión, resulta ventajoso usar una resina solvatada de viscosidad relativamente elevada. También la temperatura de aplicación de la resina puede modificarse

205

usando estas técnicas de formulación.

210

La temperatura de fusión y la viscosidad del cloruro de polivinilo de grado pastoso pueden alterarse por medios distintos de añadir copolímeros u otros sistemas resinosos al cloruro de polivinilo de grado pastoso. Estos otros medios comprenden la variación del peso molecular medio del cloruro de polivinilo de grado pastoso añadiendo una resina del precipitado cloruro de polivinilo de usos generales y bajo peso molecular, y variando el tipo de plastificador o la cantidad de éste agregada a la resina de grado pastoso. En este último caso, aumentando el contenido de plastificador se facilitarán las temperaturas inferiores de aplicación.

215

305927, 11 NOV.



220 Ventajoso al revestimiento a fusión de resinas de cloruro de polivinilo de grado pastoso, mediante esta invención y en contraste con la aplicación de revestimientos con los métodos del plastisol y organisol, es el hecho de que la mezcla, la resina y el plastificador, no tienen necesidad de constituir un líquido que fluya. La cantidad y tipo del plastificador añadido cuando se trata de plastisoles y organisoles se ha de controlar cuidadosamente dentro de ciertos límites con objeto de que la solución resultante fluya y revista uniformemente al objeto sumergido en la misma. En el caso presente, sin embargo, la relación de resina y plastificador pueden varuarse ampliamente para obtener las propiedades requeridas, incluso aunque la mezcla resultante pueda oscilar entre una pasta seca y un líquido claro. Es posible utilizar esta gama amplia de mezclas de resina y plastificador en procedimientos de revestimiento a fusión ya que el fluir y tapar un objeto no depende de la viscosidad de la solución de plastisol sino más bien del flujo de fusión de la resina totalmente solvatada.

225

230

235

Existen diversos y numerosos tipos de plastificadores adecuados convencionales, para su utilización con las resinas de cloruro de polivinilo. El tipo particular de plastificador que se debe emplear no constituye un aspecto de importancia en la presente invención; más bien puede utilizarse cualquier tipo de plastificador conocido siempre que sea compatible con el cloruro de polivinilo. Muchos de tales plastificadores para el cloruro de polivinilo son de tipo convencional.

240

Los especialistas en la materia saben que en el uso comercial, las resinas de cloruro de polivinilo se mezclan con diversos ingredientes para reforzar su adecuación para fines particulares de aplicación. Los estabilizadores

245

305927

1110



250 térmicos, estabilizadores lumínicos, agentes antifúngicos, rellenos y pigmentos, se han incorporado todos a las resinas de cloruro de polivinilo, y las resinas de la presente invención los pueden contener.

En los siguientes ejemplos, los diversos tipos pueden identificarse en la forma que se indica a continuación:

255 Tipo Exxon 654

Resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso con tamaño de partículas de un micrón.

Tipo Geon 121

Resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso con tamaño de partículas de un micrón.

260 Tipo Plioxic A0

Resina de copolímero de maleato de cloruro-dietílico de vinilo de grado pastoso, con tamaño de partículas de un micrón.

Tipo Geon 126

265 Resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso con tamaño de partículas de 1/2 micrón.

Tipo Geon 202

Resina de copolímero de cloruro-vinilideno de vinilo, de fines generales, de 20-40 tamaño de partículas,

270 Tipo VR-25

Resina de cloruro de polivinilo de peso molecular bajo con tamaño de partícula de 20 micrones.

Tipo VYLF

275 Copolímero (13%) acetato vinilo (87%) cloruro de vinilo de peso molecular bajo, con tamaño de partículas de 20 a 40 micrones.

305927



Tipo Hemoflex-150

Plastificador (n-octylo n-decili ftalato).

Tipo Aroclor 1254.

280 Extendedor resinoso (compuestos de resina mezclada de compuestos de bifenil y polifenil).

Tipo Paraflex G-62

Plastificador y estabilizador (ácidos grasos de glicina epoxidizada).

285 Tipo WS

Estabilizador (jabón de Gadmio Bario)

Tipo "C"

Estabilizador (Agente de quelación de fosfito orgánico)

290 Los siguientes ingredientes se mezclaron en un molino de tres rodillos: (Corresponde al ejemplo I)

	<u>Partes por peso</u>
295 Resina de cloruro de polivinilo grado pastoso, tamaño partícula 1 micrón, tipo Exon 654	100
Plastificador (tipo Hecoflex 150)	47
Plastificador y estabilizador (Tipo Paraflex G-62)	6
Estabilizadores (Tipos "WS" o "C") (respectivamente)	3 1 1/2
300 Extendedores resinosos (Tipo Aroclor 1254)	10
Pigmento (dióxido de titanio)	14

305 La mezcla se vertió en una cubeta hasta una profundidad de 1/32 pulgadas y se calentó en un horno durante 6 minutos a 350°F hasta obtener una solvación inerte. La masa solvatada se enfrió con nitrógeno líquido y se pulverizó hasta un paso de malla de -40 en un molino de martillos. Se calentó un vástago de acero de dos pulgadas y medias de largo y media de Ø a temperatura de 500°F y se sumergió

30592711 NOV 1951



310 en un lecho fluidificado de este polvo durante cinco segundos. A continuación se sacó dicho vástago y se volvió a calentar durante 30 segundos a 500° F. Se constituyó sobre dicho vástago de acero un revestimiento flexible, muy consistente, suave y continuo.

EJEMPLO II

315 La prueba descrita en el ejemplo I precedente se repitió a excepción de que el plastificador se aumentó de 47 a 67 partes por peso. Cuando el vástago de acero estuvo caliente a 500°F se le aplicó un revestimiento flexible, consistente, suave y continuo.

EJEMPLO III

320 La prueba del ejemplo I se repitió substituyendo parcialmente la resina de cloruro de polivinilo de bajo peso molecular (25 partes por peso) por una resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso. Cuando el vástago de acero
325 estuvo a 500°F se le aplicó un revestimiento flexible, consistente, suave y continuo.

EJEMPLO IV

330 La prueba del ejemplo I se repitió, pero substituyendo parcialmente (40 partes por peso) a un copolímero de cloruro de cloruro9ninilideno de vinilo por la resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso; calentado previamente el vástago de acero a sólo 480°F se le aplicó un revestimiento flexible, consistente, suave y continuo.

EJEMPLO V

335 Se mezclaron los siguientes ingredientes y se sometieron a solvación parcial colocándolos en un molino de 2 rodillos durante 30 minutos, mientras se mantenía una temperatura de los rodillos a 320°F (sigue a la hoja que viene)

305927



PARTES POR PESO

340

Resina de cloruro de polivinilo de grado pastoso con tamaño de partículas de 1/2 micrón	100
---	-----

Plastificador	50
---------------	----

345

Plastificador y estabilizador	10
-------------------------------	----

Estabilizadores (Tipo WS)	3
---------------------------	---

(Tipo C)	1,1/2
----------	-------

Extendedor de pigmento (sulfato cálcico anhidro)	30
--	----

350

La masa resultante, compacta y activamente solvatada se enfrió con nitrógeno líquido y se pulverizó hasta un bien adecuado paso de malla de -40 en un molino de martillo. Se calentó un vástago de un largo de 2,5 pulgadas, de calibre de 1/2 pulgada a 525°F y se sumergió en el lecho fluidificado

355

de este polvo durante 5 segundos, sacándolo a continuación y volviéndolo a calentar durante 30 segundos a 475°F formándose sobre este vástago, de acero, un revestimiento duro, fuerte y consistente.

EJEMPLO VI

360

Se parte de la prueba del ejemplo V pero usando solvación inerte. La formulación se vertió en cubeta de poco fondo y se calentó en un horno a 350°F durante 8 minutos hasta completar la solvación. Tras moler la resina solvatada se aplicó sobre un vástago de acero calentado a 560°F obteniéndose un revestimiento fuerte, duro y continuo.

365

EJEMPLO VII

370

Se mezclaron los siguientes ingredientes y se solvataron activamente, colocándolos en un molino de dos rodillos durante 30 segundos (debe leerse 30 minutos en lugar de segundos) mientras se mantenía la temperatura de los rodillos a 300°F.:

305927 NO



PARTES POR PESO

375	Resina de copolímero de maleato de cloruro dietílico de vinilo de grado pastoso con partículas tamaño de un micrón	65
380	Resina de cloruro de polivinilo de bajo peso molecular, partículas tamaño de 20 micrones	35
	Plastificador	40
	Plastificador y estabilizador	10
	Estabilizadores (Tipo WS)	3
	(Tipo C)	1 1/2
385	Acido esteárico	1/2
	Pigmentos (dióxido de titanio)	20
	Extendedor de pigmento (sulfato cálcico anhidro)	15

390 La masa compacta con solvación activa se enfrió con nitrógeno líquido y se pulverizó hasta obtener un paso de malla de -40 en un molino de martillo. Se calentó a 500°C un vástago de acero de 2,5 pulgadas de largo por 1/2 de diámetro y se sumergió en un lecho fluidificado de este polvo durante cinco segundos. A continuación se retiró el vástago del lecho fluidificado y se volvió a calentar durante 30 segundos a 500°F, formándose sobre el mismo un revestimiento fuerte, consistente y continuo.

395

EJEMPLO VIII.

400 Se repitió la misma prueba del ejemplo anterior pero utilizando 85 partes por peso de copolímero de maleato de cloruro-dietílico de vinilo y 15 partes por peso de resina de cloruro de polivinilo de bajo peso molecular. El vástago de acero se calentó a 525°F formándose un revestimiento fuerte, resistente y continuo.

405

Finalmente, sólo resta señalar que dentro del cuadro de la presente invención caben cuantas variantes de realización sean factibles, sin que el mismo se entienda altera-

ción alguna.

305927

77 NOV



410 NOTA - Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta
señalar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante
415 es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES :

1 - Procedimiento para obtención de compuestos de re-
415 vestimiento finamente divididos, para su utilización en
procesos de revestimiento a fusión, caracterizado por el
hecho de que dicho procedimiento comprende las fases de
mezcla del plastificador con la resina de cloruro de poli-
vinilo de grado pastoso, la solvación de esta mezcla y su
420 subdivisión en un producto pulverulento que tenga un tama-
ño de partículas menor de un paso de malla de 40.

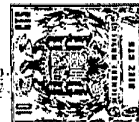
2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracteri-
zado por el hecho de que la resina de grado pastoso tiene
un tamaño de partículas menor de 9 micrones y una viscosi-
425 dad específica que oscila entre los 0,40 y los 0,60, me-
dida en un contenido de resina al 0,4 % en nitrobenzeno a
30°C

3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2 caracte-
430 rizado por el hecho de que la cantidad de plastificador
es menor de 60 partes por cada 100 de resina.

4 - Procedimiento según reivindicaciones de 1 a 3 ca-
racterizado porque la resina de grado pastoso tiene un ta-
maño medio de partícula que oscila entre 0,2 y 9 micrones.

5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4
435 caracterizado porque la citada resina comprende una propor-

305927



ción mayor de cloruro de polivinilo y una proporción menor de otra resina.

440 6 - Procedimiento, según reivindicación 5 caracterizado porque la citada resina contenida en menor proporción es un copolímero de cloruro de vinilo.

445 7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6 caracterizado porque la resina comprende un copolímero de acetato de vinilo, formato de vinilo, cloruro de vinilideno, un éter de alquilo vinilo, un éster maleico, un éster fumárico y un éster acrílico o acrilonitrilo.

8 - Procedimiento según reivindicación 6 caracterizado porque la otra resina es de hidrocarbano, resina de colofonia, resina acrílica o derivada del ácido abiético.

450 9 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 8 caracterizado porque la citada mezcla de plastificador y resina se solvada activamente.

10 - Procedimiento según reivindicaciones de 1 a 8 caracterizado porque la citada mezcla de plastificador y resina se solvata de forma inerte.

455 11 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 10 caracterizado porque el polvo tiene un tamaño de partículas oscilante entre los 20 y 40 micrones.

460 12 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 11 caracterizado porque a la citada resina se le añaden varios rellenos y estabilizadores con anterioridad a la solución.

465 13 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 12 caracterizado porque los ingredientes se seleccionan de manera tal, bien por su naturaleza o proporción, que las resinas sean adecuadas para el revestimiento a una temperatura de aplicación predeterminada.

14 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 13 ca-

305927



470

racterizado por el hecho de comprender la dosificación de la cantidad de plastificador añadido a la resina, en grado suficiente para obtener una resina apropiada para el revestimiento, a temperaturas de aplicación predeterminadas.

15 - PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE COMPUESTOS DE REVESTIMIENTO FINAMENTE DIVIDIDOS.

475

Todo según va descrito en esta memoria que consta de diez y seis hojas foliadas y escritas por una cara con cuatrocientas setenta y ocho líneas.

Madrid 11 noviembre 1964

p.a.