

308926



MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION

Por V EINTE AÑOS

Para TODO EL TERRITORIO NACIONAL

A favor de LA C ELOPHANE INVESTMENT COMPANY LIMITED

Residente en ALDERNEY (INGLATERRA)

Por : UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
EMULSIONES AGUOSAS DE CLORURO DE -
POLIVINILO PLASTIFICADO,

- - - - -

308926



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite emulsionar en agua el cloruro de polivinilo plastificado, en forma tal que se obtengan emulsiones en el tiempo, y aptas para la dilución.

5.- El método habitual para preparar una emulsión acuosa de cloruro de polivinilo plastificado es el siguiente:

Se adquiere en el comercio una emulsión acuosa de cloruro de polivinilo, preparada mediante polimerización del monómero en emulsión. Tal emulsión, ó látex, contiene, el 50 % de

10.- materia seca por término medio.

Para el plastificador, se prepara separadamente una emulsión acuosa del plastificador, por medio de un aparato emulsionador de turbina o de un triturador coloidal, en presencia de un 5 a un 8 % de un producto tenso-activo que puede ser, por ejemplo, el oleato amónico, de morfolina o de trietanolamina, un aril-alquilo sulfonado, un alquilo sulfonato o un polímero no iónico del óxido de etileno, y a esta emulsión se añade el látex sin otras precauciones.

15.-

Se estabiliza y se espesa la mezcla en la forma habitual, añadiendole la misma un agente que sirva para tales fines. Para su utilización se seca poniendola al aire, a la temperatura ambiente, o a una temperatura de 100-100° C, y después se efectúa una gelificación a una temperatura que puede alcanzar entre los 160 y los 180° grados C.

20.-

Este procedimiento tiene el sobre procedimiento clásico que consiste en preparar una pasta de dilución mezclándola directamente del cloruro de polivinilo en polvo a un plastificante, la ventaja de que permite obtener compuestos poco plastificados, sin que sea necesario añadir un diluyente orgánico para formar un organosol.

30.-



Sin embargo, presenta varios inconvenientes:

- a) Los látex del comercio tienen tendencia a precipitarse en copos, a baja temperatura, lo que impide especialmente transportarlos durante la temporada de invierno.
- 5.- b) Necesitan una gelificación a temperatura elevada, lo que complica su realización.
- c) La emulsión preparada es inestable, debiendo utilizarse en un plazo de unas 48 horas aproximadamente.

- Incluso si los fabricantes llegan en cierto modo a limitar
- 10.- la incidencia de estos inconvenientes, por ejemplo preparando látex de PVC plastificado, previamente gelificados, no por ello es menor el riesgo de que presenten en invierno peligro de formación de hielo irreversible, y que la necesidad de aprovisionar un producto cuya mitad de su peso está constituida por agua, da
 - 15.- origen a un aumento considerable en los gastos de transporte.

- El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener directamente, por simple dilución en el agua, y mediante una débil agitación, una emulsión del tipo aceite en el agua de un plastisol estabilizado y, si hay necesidad, pigmentado y espesado.
- 20.-

- La presente invención consiste en añadir a un plastisol, es decir, a una dispersión de cloruro de polivinilo en un plastificante que es disolvente al calor, dos agentes de dispersión, constituyendo un sistema tenso-activo particularmente favorable, y que se llamará agentes primarios, que adicionados por dos agente secundarios teniendo por lo menos efecto estabilizador y un efecto sinérgico, a los que se llamará agentes secundarios, permitan de forma fácil su realización en dispersión acuosa.
- 25.-

- Los agentes primarios pueden ser: uno, un monoglicérido
- 30.-
- olesoluble, que se mezcla al plastisol; el otro, un agente ióni-

303926



co, con preferencia aniónico, que esta contenido en el agua, siendo tal la proporción de estos dos compuestos, que se obtiene al final una emulsión del tipo aceite en el agua.

- Los agente secundarios pueden ser: uno, carbonato sódico, cuya presencia, debida a su efecto sinérgico, tiene por efecto disminuir la cantidad de agente primarios necesarios; el otro un ácido débil, como el ácido bórico, que constituye un sistema tampón con el carbonato. El ácido bórico asegura la estabilidad del sistema, una buena conservación del producto y evita la acción de oscurecimiento en color moreno del tejido de apoyo, al producirse la dilución de éste a consecuencia del ataque por la sosa.

Este procedimiento presenta numerosas ventajas:

- En primer lugar, el producto obtenido se dispersa en el agua en todas las proporciones, y puede volverse a diluir mediante simple adición de agua, en el caso de evaporación de éste no entrando en funcionamiento la coagulación irreversible más que en el caso de gelificación completa de la masa plastificada, hacia los 150 y los 180 grados C.
- La concentración en productos secos, que en el caso de emulsiones habituales no puede pasar de 50 a 55 %, puede alcanzar aquí el 90 %, debido al hecho de que se encuentra en presencia de un verdadero hidrosol, lo que implica notables simplificaciones en la utilización.
- Mientras que habitualmente no se pueden utilizar como cargas productos demasiado ricos en electrolitos, ni utilizar una cantidad demasiado grande, la presente invención permite obtener dispersiones que presenta una resistencia excelente a la coagulación, gracias al equilibrio tenso-activo realizado, no estando limitado ni en la naturaleza de las cargas introducidas,



ni por su cantidad que puede exceder doscientos por cien de resina. Las cargas pueden añadirse, o mezclarse con agua, al final de la operación. Pueden igualmente introducirse en forma de productos secos, triturados, en el plastificante.

5.- Se comprueba igualmente que las emulsiones preparadas conforme a la presente invención no originan la formación de espumas, lo que permite utilizarlas a velocidades de dilución elevadas, pudiendo exceder de 60 metros por minuto.

10.- La realización del procedimiento puede realizarse en la forma siguiente:

15.- En un mezclador de palas en Z, se mezcla la dosis prevista de cloruro de polivinilo con la mitad aproximadamente de la dosis de plastificante necesario. La operación se lleva a cabo a la temperatura ambiente o bajo un ligero enfriamiento, y se continúa durante 20 a 30 minutos, en forma que se obtenga una pasta muy homogénea. Se añade en seguida, progresivamente, el resto del plastificante necesario, y se continúa removiendo el conjunto en el mezclador durante unos 30 minutos aproximadamente, para asegurar una homogeneización completa. La buena aplicación del procedimiento se facilita por la utilización de una mezcla fuertemente trabajada y que constituye una pasta de fuerte solvación. Todos los plastificantes usuales susceptibles de forma plastisol teniendo la consistencia y homogeneidad queridas, como por ejemplo al adipato neutro de octilo, el ftalato de butilo
20.- el ftalato neutro de octilo o el tricresilfosfato, pueden utilizarse.
25.-

30.- Se añade entonces al plastisol el monoglicérido que constituye uno de los agentes primarios mencionados anteriormente y que, siendo oleosoluble, se disuelve con facilidad en el plastisol, sometiendo a una débil agitación.



Todos los monoglicéridos: esteárico, laúrico, oleico, linoleico, ricinoleico entre otros, pueden utilizarse en el cuadro de la presente invención. No es necesario utilizar monoglicéridos particularmente puros. Se comprueba especialmente que la presencia de diglicéridos no resulta desfavorable.

5.-

Se ha comprobado que el monoglicérido ricinoléico constituye un producto particularmente activo y que se puede, debido a esta actividad, utilizar en cantidades mas reducidas. Este producto se prepara de la manera siguiente: se carga en una cal-

, 10.-

dera aceite de ricino y glicerina, en una proporción de 75 a 25 %, asi como una pequeña cantidad , de un 1 %, de estearato de sosa, catalizador cuya presencia acelera fuertemente la velocidad de reacción. Se eleva la temperatura a 250° C. Se mantiene la mezcla durante unas dos horas a esta temperatura, agi-

15.-

tándola fuertemente. La reacción se realiza preferentemente a-reflujo en un mezclador de turbina, en forma que se aumente al máximo el contacto aceite-glicerina. El producto contiene un exceso de glicerina libre, que se elimina dejándola decantar durante dos horas, a una temperatura de 60 a 70° C.

20.-

La cantidad de monoglicerido que se ha de utilizar depende del monoglicérido que se utilice. Es conveniente utilizar una cantidad lo más reducida posible, que permita obtener una emulsión estable, ello debido a razones evidentes de economía y también para evitar los riesgos de exudación. Prácticamente,

25.-

la cantidad que se debe utilizar debe estar entre 2 y 4% en peso del plastisol.

30.-

La cantidad exacta depende también, y en una medida considerable, de las impurezas del cloruro de polivinilo para pastas que se utilice, Las resinas de cloruro de polivinilo que se adquieren corrientemente en el comercio, contienen para la ma-



por parte de los productos tenso-activos, tales como alquilo sulfatos, carbonatos sódico, fosfato sódico y otros incluso, cuya presencia tiene una incidencia directa sobre la formulación, y necesita después del análisis adecuado, una rectificación que

5.- se realiza muy frecuentemente mediante adición de pequeñas cantidades, bien del agente iónico, bien de carbonato sódico,

El agente iónico se incorpora, en solución en el agua que sirve para formar la emulsión. Se utilizan agentes iónicos, por ejemplo un alquilo sulfato como el producto que se vende en el comercio bajo la denominación de "Teapol", o incluso un oleato sódico o amónico, un laurilo sulfato sódico, o un aril alquilo sulfonato, con preferencia a los agentes catiónicos. El cloruro de polivinilo que se adquiere en el comercio contiene, en efecto, en su mayor parte de agentes aniónicos incompatibles con a-

15.- agentes catiónicos.

La cantidad de agentes iónicos depende de la cantidad de monoglicérido utilizado, así como de las impurezas contenidas en la resina.

Se comprueba que para una cantidad dada de monoglicérido a la cual se añade un agente iónico en solución acuosa, la emulsión formada se ve, por lo pronto, del tipo agua en aceite y que, para una cantidad dada de agente iónico, se invierte y llega a ser del tipo aceite en el agua. Si se continúa añadiendo la solución, para una cantidad p_2 de agente iónico, la emulsión llega a ser de nuevo del tipo agua en el aceite, y comienza a espesarse. La cantidad de agente iónico a utilizar debe, por consiguiente, estar comprendida entre p_1 y p_2 . Por otra parte, se ha comprobado que no se puede obtener emulsión estable, si esta cantidad quedaba inferior a 02 % de la cantidad de plastisol utilizado.

30.-



Los agentes secundarios se incorporan de la misma manera al agua.

- El carbonato sódico tiene un efecto sinérgico, y su presencia permite reducir la cantidad de monoglicérido utilizado y, de ese modo, reducir el peligro de exudación. La cantidad de carbonato sódico depende, como se ha visto, de las impurezas contenidas en la resina; no obstante, no debe alcanzar un valor que implicaría una reducción demasiado considerable de la cantidad de agente iónico, lo que afectaría a la estabilidad de la emulsión; prácticamente, la cantidad de carbonato sódico añadido o ya presente en forma de impurezas en el cloruro de polivinilo, no debe exceder del 1% en peso del plastisol.
- 5.-
- 10.-

- El otro agente secundario es un ácido débil, cuyo efecto consiste en formar una mezcla tapón con el carbonato sódico, y asegurar de esta manera la estabilidad del sistema. Debe ser compatible con los otros compuestos utilizados. Se utiliza, por ejemplo, el ácido bórico, a razón de un 25% de la cantidad total de carbonato sódico presente, bien en forma de producto auxiliar, bien en forma de impurezas en la resina.
- 15.-

- El pH de la emulsión debe mantenerse con preferencia entre 8 y 9. Si se alcanza 10, lo que sería en el caso, por ejemplo, de una emulsión no taponada por un ácido débil, existiría el riesgo de la coagulación. Si el pH de la emulsión fuera por el contrario muy débil, lo que corresponde a un exceso de monoglicérido, existe el riesgo de la exudación. Bien en uno u otro caso, y esto constituye una de las ventajas del procedimiento que viene a ser el objeto de la invención, se puede restablecer el pH al valor requerido, mediante la simple adición complementaria, bien de carbonato, bien de ácido débil.
- 20.-
- 25.-

- La emulsión puede en seguida conseguirse que tenga la vis-
- 30.-



cosdad deseada, mediante adición de agentes que la espesan, como alginato amónico o sódico, metilcelulosa, o bien carboximetilcelulosa. Se deja a continuación que la emulsión madure durante por lo menos, veinticuatro horas, para que el agente de espesamiento alcance su eficacia máxima.

5.-

Resulta fácil preparar una emulsión pigmentada. Se puede llegar a cabo mediante los procedimientos habituales y, en especial, utilizando pigmentos en forma de pastas acuosas que se añaden a la emulsión. Es preferible y más racional, incorporar estos pigmentos, en forma de desmenuzados secos, en los plastificantes.

10.-

Se estabiliza la emulsión mediante la adición de estabilizadores que no la descomponen, como por ejemplo jabones metálicos. Se incorporan las cargas deseadas, sin límite, conforme se ha dicho anteriormente, eligiendo éstas o la cantidad utilizada.

15.-

Para que se comprenda mejor el alcance de la invención, que se expone, ésta se describirá por medio de ejemplos de realización, que se exponen a continuación, teniendo bien en cuenta que la invención en sí no se limita en modo alguno a los ejemplos que se refieren, sino que comprende todas las variantes dentro del ámbito de la misma.

20.-

Ejemplo 1.- En un mezclador de palas, se mezclan 150 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo " Rhodopas X.H.P.F., que se vende por la sociedad " Rhône-Poulenc", con 50 partes en peso de dioctil ftalato, hasta obtener una pasta lisa y homogénea. Se añaden en seguida 50 partes en peso de dioctil ftalato, adicionado de los estabilizantes siguientes: 1 parte en peso del producto conocido con el nombre de " advastab T. 52 ", que se vende por la sociedad " advance Solvent and Chemical Corporation ", y 0'7 partes en peso del producto vendido con el nombre de " Epikote 834 ", por la Compañía "Shell" y se prolonga

30.-

308926



la mezcla durante 30 minutos aproximadamente, hasta obtener una homogeneización completa.

5.- Se mezcla entonces al plastisol así preparado, 8 partes en peso de monoglicérido ricinoléico preparado conforme a lo descrito anteriormente, y se asegura la dispersión, por mezcla, durante unos 5 minutos.

10.- A continuación se añaden sucesivamente a esta dispersión 0 '2 partes en peso de alquilo sulfato, vendido por la compañía "Shell" con el nombre de "Teepol", con 21% extracto seco, 8 partes en peso de una solución acuosa de carbonato sódico al 10%, 4 partes en peso de una solución acuosa de ácido bórico al 5%.

15.- Después de una mezcla de 5 minutos, se añaden 10 partes en peso de un agente de espesamiento, a base de "Rohagit S". El "Rohagit S" es un ácido poliacrílico, vendido por la sociedad Rohm- y Hass - Darmstadt.

El agente de espesamiento se prepara disolviendo 10 partes de "Rohagit S" en 100 partes de agua, conteniendo 12 partes en peso de moniaco a 22° Baumé; se mezcla el tiempo necesario para perfeccionar la homogeneización.

20.- Se obtiene de esta forma una emulsión aceite en agua de cloruro de polivinilo plastificado.

25.- Ejemplo II.- Siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo I, se mezclan 150 partes de peso de dioctilftalato. Una vez que se ha conseguido una pasta homogénea, se añaden aún a ésta 50 partes en peso de dioctilftalato, y se mezcla todo, durante 30 minutos aproximadamente, hasta obtener la homogeneización completa.

30.- En la mezcla así preparada se dispersan 8 partes en peso de monoglicerido ricinoléico, mezclándolo durante 5 minutos, añadiendo después sucesivamente a esta dispersión y siguiendo el-



mismo procedimiento, 0'2 partes en peso del producto "Teepol" a 21% de extracto seco, 4 partes en peso de una solución acuosa a 5% de ácido bórico.

5.- En el ejemplo descrito actualmente, que ilustra la incidencia sobre la formula, de la presencia de impurezas en la resina de cloruro de polivinilo, no se añade carbonato cálcico, debido a que el producto "Ekavyl E.N. 1" contiene ya en cantidad suficiente.

10.- Se puede añadir entonces una carga constituida por ejemplo, por 150 partes de carbonato sódico de hexametáfosfato sódico a 20%, y 1 parte de "Teepol" a 21 % de extracto seco. Des'ués, prosiguiendo con la mezcla por amasamiento, se añaden 10 partes del agente de espasamiento citado anteriormente, a base del producto conocido con el nombre de "Rohagit S", y de 15.- 10 a 50 partes de agua, según la viscosidad y la concentración que se deseen.

20.- Descrita suficientemente la naturaleza de la invencion se hace constar expresamente, que cualquier modificación de detalle que se introduzca en la misma, se considerara incluida dentro de esta proteccion legal, en tanto que no altere o modifique esencialmente su finalidad característica,

NOTA

Por último se declara de novedad y propia invencion las siguientes

25.- REIVINDICACIONES

30.- Un procedimiento de preparación de emulsiones acuosas de cloruro de polivinilo, plastificado, caracterizado esencialmente porque se obtiene directamente por disolución en agua y con una débil agitación, una emulsión del tipo aceite en agua de cloruro de polivinilo plastificado, agregándose

308926



a un platisol apropiado, dos agentes primarios que constituyan un sistema tenso - activo favorable en presencia de por lo menos dos agentes auxiliares secundarios que tengan un efecto estabilizador y sinérgico.

- 5.- 2ª.- Un procedimiento de preparación de emulsiones acuosas de cloruro de polivinilo plastificado según la anterior reivindicación, caracterizado esencialmente porque comprende la combinación de elementos, aislada o conjuntamente, siendo el sistema tenso - activo constituido por un monoglicérido oleosoluble
- 10.- que se mezcla, en una proporción comprendida preferentemente, - entre 2 y 4 % a un platisol de cloruro de polivinilo, y por un agente iónico tenso - activo, que se incorpora, en solución, al agua utilizada para la realización de la dispersión del platisol, siendo uno de los agentes auxiliares secundarios incorporados
- 15.- está formado por carbonato sódico, y el otro agente auxiliar incorporado en el agua de la emulsión, está formado por ácido bórico, que constituye una mezcla tapon con el carbonato sódico, y la proporción de los agentes auxiliares secundarios incorporados, se establece teniendo en cuenta el pH que hay que mantener de -
- 20.- la emulsión, entre 8 y 9 pudiendo la emulsión estar pigmentada y cargada, mediante la introducción de pigmentos y cargas trituradas, en estado de polvos secos, en el plastificante.
- 3ª.- Un procedimiento de preparación de emulsiones acuosas de cloruro de polivinilo plastificado, según anteriores reivindicaciones caracterizada esencialmente porque se determina
- 25.- una dispersión de cloruro de polivinilo plastificado en el agua, en cualquier proporción, y volviéndose a diluir mediante otra - aplicación de agua en el caso de evaporación de ésta, y susceptibles de ser pigmentadas y adicionadas por cargas, en una proporción
- 30.- que puede alcanzar 200 por 100 respecto a la resina, pu-



308926

diendo alcanzar el 90% de extracto seco la concentracion de estas dispersiones.

4ª.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EMULSIONES ACUOSAS DE CLORURO DE POLIVILO PLASTIFICADO.

La presente Memoria descriptiva consta de trece hojas mecanografiada por una sola de sus caras a dos espacios.

Madrid, 3 FEB 1965