



28 DIC. 1965

321213 PL. 90.694

BT. mj 1584/ BB.7765

28 DIC. 1965

321213

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE MATERIA A BASE DE RESINAS VINILICAS"

La presente invención se refiere a composiciones de resinas vinílicas nuevas y útiles. En particular, esta invención trata de nuevas composiciones que contienen cloruro vinílico polimerizado y ciertos plastificantes para el mismo.

5

Hoy en día se usan más que nunca los revestimientos duros para pisos. En particular, los que cada vez se emplean más son los revestimientos de plástico que contienen una resina termoplástica como ligante en lugar de cemento de linóleo. El mayor uso de revestimientos de plás-

10

48 01



321213

5 tico para pisos ha ofrecido la posibilidad de producir estos revestimientos con muchos dibujos diversos y en colores variados, muchos de los cuales son matices pastel u otros colores claros, y se usan hasta revestimientos de piso blancos o que son en gran parte blancos.

10 El uso de materiales plásticos de colores claros, como revestimiento para pisos, presentó un problema inesperado en la industria del ramo. Los revestimientos de plástico para pisos por los cuales pasa mucho tránsito desarrollan manchas parduzcas o amarillentas. Este fenómeno es actualmente uno de los problemas más serios que presenta el uso de materiales plásticos de colores claros, para pisos de mucho tránsito. Se han realizado muchas investigaciones y esfuerzos para resolver este problema, sin lograrlo. Se ha llegado a saber que el problema de las manchas causadas por el tránsito parece estar relacionado con el plastificante usado con el cloruro vinílico polimerizado, empleado como ligante en el material para pisos; empero, hasta ahora no se ha podido dar con un plastificante capaz de impedir o reducir al mínimo las manchas causadas por el tránsito.

25 Una finalidad principal de la presente invención es la provisión de composiciones de resinas de cloruro vinílico polimerizado, plastificadas, que se presenten para ser usadas como ligantes en materiales plásticos para pisos y que sean capaces de reducir o eliminar el fenómeno de las manchas causadas por el tránsito. Otra finalidad consiste en proporcionar un ligante para materiales plásticos usados como revestimientos de pisos que tenga mayor resistencia en dicha aplicación y que a la

321213



vez reduzca al mínimo las manchas causadas por el tránsito. Otra finalidad más de la presente invención es la provisión de una composición plastificante que, cuando es incorporada con resinas de cloruro vinílico, imparta a éstas las susodichas propiedades.

Otras finalidades y ventajas de la presente invención se desprenderán para las personas prácticas en la materia de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

De acuerdo con la presente invención se ha descubierto que las susodichas finalidades, y otras más, son realizadas si se incorpora con las resinas de cloruro polivinílico, o de acetato-cloruro polivinílico, de una composición para revestimientos para pisos un plastificante que comprende ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa 3-oxononil)bencílico.

Hablando en términos generales, aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes ponderales del plastificante se pueden usar por cada 100 partes ponderales de la resina vinílica. Empero, se prefiere usar desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80 partes ponderales del plastificante por cada 100 partes ponderales de la resina.

Las resinas de cloruro vinílico polimerizado, que se usan en las composiciones de la presente invención, pueden ser las resinas de peso molecular bajo hasta mediano, que se encuentran en venta comercial. Son ilustrativos de tales resinas los copolímeros de cloruro vinílico - acetato vinílico que contienen aproximadamente un 3 hasta un 5 por ciento de acetato vinílico, producidos por

321213



la firma Bakelite Company y designados "VYNF" - "VYVF".  
También son convenientes los copolímeros que contienen  
aproximadamente un 13 por ciento de acetato vinílico,  
designados "VYNW" y "VYHH". También se pueden emplear  
5 con provecho resinas de cloruro polivinílico solamente,  
por ejemplo las resinas GEON y OPALON, particularmente  
"GEON 121", "GEON 126" y "OPALON 630". Otras resinas de  
cloruro vinílico que son convenientes son las resinas  
"QYNW", "EXON 666", "OPALON 410" y "OPALON 440". A menu-  
10 do se usan mezclas de uno de los homopolímeros y un co-  
polímero. La propiedad más significativa de las resinas  
de cloruro vinílico polimerizado, que se prestan para  
ser usadas en las composiciones de la presente invención,  
es que porporcionan un material duro, tenaz y convenien-  
15 te por otras razones como revestimiento para superficies,  
después que dichas resinas han sido plastificadas y mez-  
cladas con cargas y otros ingredientes apropiados.

Hablando en términos generales, se contempla  
que la composición destinada a ser usada como ligante  
20 forma aproximadamente un 50 hasta aproximadamente un  
25 por ciento ponderal de la composición de la superfi-  
cie de desgaste del revestimiento para pisos. El ligan-  
te se mezcla con la carga, inclusive pigmentos, en pro-  
porción tal que la carga represente aproximadamente un  
25 50 hasta aproximadamente un 75 por ciento ponderal de  
la composición. Cuando el contenido de carga es inferior  
a aproximadamente un 50 por ciento, la formación de un  
dibujo puede resultar difícil. Cuando el contenido de  
carga es superior al 75 por ciento aproximadamente, las  
30 propiedades físicas de la superficie terminada de los

321213



materiales de revestimiento no satisfacen las normas exigidas en materia de revestimiento para pisos. La carga puede ser un material orgánico o inorgánico, o una mezcla de los mismos. A menudo la carga contiene una proporción volumétrica preponderante de materiales fibrosos  
5       tales como harina de madera, partículas de corcho, amianto, otras fibras minerales y lo similar. El resto de la carga está formado por partículas finamente divididas, por ejemplo tiza, arcilla, sílice, pizarra molida, y materiales de carga similares, no fibrosos. Si el revestimiento para pisos está destinado a ser instalado debajo del nivel del suelo, se prefiere que la carga consista en materiales inorgánicos, fibrosos, no fibrosos, o ambos. Tal carga es insensible a las condiciones húmedas  
10       alcalinas, presentes en instalaciones al nivel del suelo o por debajo de éste. La carga incluye también cantidades pequeñas pero eficaces de agentes lubricantes y desprendedores, tales como ácido esteárico, cera parafínica, cera ceresínica, ácido oleico y ácido láurico. Se puede agregar goma sintética, por ejemplo copolímeros  
15       de butadieno-estireno, o copolímeros de butadieno-acrilonitrilo. La adición de estas gomas hace que la composición sea curable con azufre y permite agregar, entonces, a la composición que contiene la carga agentes de  
20       vulcanización y aceleradores de la curación. Así se puede agregar azufre, o compuestos que contienen azufre, conjuntamente con diversos aceleradores de la vulcanización tales como, por ejemplo, fenil-etilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, isopropilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato, difenilguanadina,  
25         
30



tetraetiltiuramdisulfuro y tetrametiltiuramdisulfuro.  
También se pueden usar estabilizantes o antioxidantes  
tales como hidroquinona, N-fenil-alfa-naftilemina, N-  
fenil-beta-naftilamina, N,N'-exometileno-bis(orto-hidrox-  
5 benzamida), fosfato ácido de sodio, dilaurato de estaño di-  
butílico, y otros que se conocen en la materia. La can-  
tidad total de los diversos agentes empleados en la com-  
posición, con exclusión de la carga fibrosa y no fibrosa,  
es por lo general de hasta aproximadamente un 10 por cien-  
10 to ponderal de la carga.

Con las presentes composiciones se pueden in-  
corporar plastificantes convencionales de la técnica an-  
terior, y mezclas de los mismos. Estos compuestos inclu-  
yen: ésteres ftalato tales como ftalato dimetílico, fta-  
15 lato dietílico, ftalato dibutílico, ftalato diisobutíli-  
co, ftalato butiloctílico, ftalato dihexílico, ftalato  
dioctílico, ftalato di(2-etilhexílico), ftalato octilde-  
oílico, ftalato diisodecílico, ftalato ditridecílico,  
ftalato butilciclohexílico, ftalato butilbencílico, fta-  
20 lato de di(Cellosolve), ftalato de di(butil Cellosolve),  
el éster glicolato monobutilftaliloutílico, el éster gli-  
colato monoetilftaliletílico, y similares; ésteres fos-  
fato, tales como fosfato cresildifénílico, fosfato fenil-  
diocresílico, fosfato tricresílico; los fosfato alquilo-  
25 larílicos líquidos cuyo grupo alquilo contiene desde 6  
hasta 14 átomos de carbono, y cuyos grupos anilo con fe-  
nilo o cresilo, o mezclas de los mismos, por ejemplo los  
fosfatos actildifenil-2-etilhexil-dicresílicos; los fos-  
fatos dialquilarílicos, tales como los fosfatos 2-etil-  
30 hexilbutil fenílicos, decilisoamilcresílicos, etc., los



# 321213

ésteres líquidos de ácidos dicarboxílicos tales como el sebacato dibutílico, el adipato dihexílico, el adipato de di(butil Cellosolve), y similares; aceites vegetales epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado; benzoatos glicólicos, tales como dibenzoato dietileno-glicólico, dibenzoato deisopropilenglicólico, dibenzoato trietilenglicólico, tetrabenzoato pentaeritritólico, dibenzoato 3-metil-1,5-pentanodiolico, y 2-etilhexil-p-oxibenzoato; hidrocarburos, por ejemplo polifenilos tales como o-terfenilo, p-terfenilo, m-terfenilo, y mezclas de los mismos, y terfenilo parcialmente hidrogenado; polifenilos clorados, tales como o-terfenilo clorado, p-terfenilo clorado, m-terfenilo clorado, y mezclas de los mismos y bifenilo clorado; polifenilos alquilizados, tales como bifenilo isopropílico, bifenilo diisopropílico, y tefenilo isopropílico; hidrocarburos alquilarílicos, tales como benceno trietilico, benceno tetraetilico, benceno hexaetilico, benceno diisopropílico, benceno triisopropílico, benceno di-n-propílico, benceno di-n-butílico, y los hidrocarburos alquilarílicos parcialmente hidrogenados (terfenilo parcialmente hidrogenado y el hidrocarburo alquilarílico parcialmente hidrogenado puestos en venta bajo las designaciones HB-40 y RB-20, respectivamente, por la firma Monsanto Chemical Company); los alcanos arílicos, tales como decano monofenílico, dodecano monofenílico, pentadecano monofenílico y octodecano monofenílico, y similares, y mezclas de los mismos; alcanos arílicos clorados; e hidrocarburos parafínicos clorados, de la composición en la gama de  $C_{18}H_{38}$  hasta  $C_{30}H_{62}$ . En estas composiciones, con las que se incorporan plastifi-



28 Dic

321213

cantes convencionales de la técnica anterior, se emplea aproximadamente 0,3 parte hasta aproximadamente 10 partes ponderales de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxononil) bencílico por parte ponderal del plastificante complementario o mezclas del mismo.

A fin de demostrar algunas de las propiedades deseables e inesperadas, exhibidas por la composición plastificante de la presente invención, se prepararon varias composiciones resinosas que se sometieron a diversos procedimientos de ensayo.

En una primera serie de ensayos, una resina de cloruro polivinílico se mezcló con varios plastificantes indicados en la tabla 1, en la cual todas las partes son ponderales. Luego, muestras conteniendo una concentración del 40 por ciento, del plastificante, se sometieron a procedimientos ASIM para verificar su flexibilidad a baja temperatura, su volatibilidad, dureza, absorción de agua y extracción por querosén. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla II.

20	cloruro polivinílico	100 partes
	plastificante	(x)
	piedra caliza	180 partes
	dióxido de titanio	15 partes
	estabilizador de bario-cadmio	2,5 partes
25	cera parafínica	0,5 partes
	ácido esteárico	0,5 partes
	aceite de soja epoxidado	1,0 partes

(x) La selección y la concentración se indican en las tablas siguientes. Todas las cifras representan partes ponderales.



321213

Tabla I  
composición del plastificante

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5	ftalato butil- bencílico	100			25	50	33						80				
	ftalato di-2- etilhexílico		100									80					
	ftalato butil- octílico			100													
10	ftalato 7-(2,6, 6,8-tetrametil- 4-oxa-3-oxo- nonil)bencílico				100	75	50	67			90	90	50	95	80	80	80
15	ftalato dimetil- lítico								10						20		
	"HD-40" (x)									10							20
	ftalato ditridecílico											20	20				
	ftalato dietílico																20
	ftalato diisobutílico													20			

20 (x) terfenilo parcialmente hidrogenado

Tabla II

Plasti- ficante	Flexibili- dad a baja temperatura °C	pérdida por- centual por volatiliza- ción del plastificante	dureza Shore A		absorción de agua porcen- taje de absor- ción	extracción por querosén pérdida porcen- tual de plasti- ficante	
			antes de la volat. volat.	después de la volat. volat.			
1	-23,2	8,0	65	67	0,06	0,30	2,5
2	-40,4	4,8	66	67	0,01	0,18	39,3
3	-38,6	9,6	68	67	0,05	0,29	35,7
4	-2,9	0,7	80	81	0,00	0,34	0,2
6	-12,8	4,8	68	70	0,05	0,34	1,4
7	-9,1	3,9	69	71	0,06	0,35	1,2

25

30

Tabla I

composición del plast

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	ftalato butil-bencílico	100			25	50	33		
	ftalato di-2-etilhexílico		100						
	ftalato butil-octílico			100					
10	ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencílico				100	75	50	67	90
15	ftalato dimetílico								10
	"HB-40" (x)								
	ftalato ditridecílico								1
	ftalato dietílico								
	ftalato diisobutílico								
20	(x) terfenilo parcialmente hidrogenado								

Tabla II

25	Plastificante	flexibilidad a baja temperatura °C	pérdida porcentual por volatilización del plastificante	dureza Shore A		absorción pérdida porcentual de plastifi
				antes de la volat.	después de la volat.	
	1	-23,2	8,0	65	67	0,06
	2	-40,4	4,8	66	67	0,01
	3	-38,6	9,6	68	67	0,05
30	4	- 2,9	0,7	80	81	0,00
	6	-12,8	4,8	68	70	0,05
	7	- 9,1	3,9	69	71	0,06



28 DIC 1963

321213

Tabla I

absorción del plastificante

	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
						80				
					80					
	90	90	50	95			80	80	80	80
	10							20		
		10			20	20				20
			50							
				5					20	
							20			

Tabla II

<u>absorción de agua</u>		<u>extracción por</u>
<u>pérdida</u>	<u>porcen</u>	<u>querósén</u>
<u>porcen-</u>	<u>taje de</u>	<u>pérdida porcen</u>
<u>tual de</u>	<u>absor-</u>	<u>tual de plasti</u>
<u>plastif.</u>	<u>ción</u>	<u>ficante</u>
0,06	0,30	2,5
0,01	0,18	39,3
0,05	0,29	35,7
0,00	0,34	0,2
0,05	0,34	1,4
0,06	0,35	1,2



321213

Después de las operaciones usuales de mezcla-  
dura y conformación de láminas, se hicieron instalacio-  
nes de ensayo en áreas de tránsito intenso, empleando  
chapas de la susodicha formulación como revestimientos  
5 para pisos. Después de tres meses de uso, los revestimien-  
tos se inspeccionaron para verificar la formación de man-  
chas. Las composiciones conteniendo los plastificantes  
1 y 2 eran notablemente más oscuras y sus manchas causa-  
das por el tránsito eran mayores, amarillas y permanen-  
tes, en grado mayor que las manchas formadas en la com-  
10 posición conteniendo los plastificantes 4,5,6 y 7.

A fin de obtener valores cuantitativos se efec-  
tuaron ensayos adicionales, respecto de las manchas, con  
composiciones conteniendo diversos plastificantes elegi-  
15 dos de entre los plastificantes 1 a 17 de la tabla I.  
En los ejemplos ofrecidos en la tabla III se usó, como  
agente causante de las manchas, un 0,5 por ciento de un  
colorante amarillo de la firma duPont, soluble en aceite,  
disuelto en querosén, que se dejó en contacto durante  
20 treinta minutos con las losetas de vinilo plastificado.  
En la prueba A, la intensidad de la mancha se midió con  
un espectrofotómetro registrador General Electric, mode-  
lo 7015E 30 G62. Este instrumento determina los valores  
tricromáticos (XYZ) para los cuales las longitudes de  
25 onda dominantes y la pureza de excitación del matiz del  
color se calculan de acuerdo con el método del Comité  
Internacional de Iluminación. El valor de la pureza de  
excitación se usa para comparar una loseta con otra; una  
pureza del 0 por ciento es igual a luz blanca pura, y  
30 una pureza del 100 por ciento es igual a un color espec-

321213

28



tral puro, tal como amarillo. Un valor de pureza más bajo indica una mayor resistencia a la formación de manchas. PHR significa partes de plastificante usadas por 100 partes de resina.

5 La clasificación visual obtenida en la prueba B se ajusta a una escala de 0 a 10. El valor 10 corresponde a una composición conteniendo ftalato diisodécilico que demuestra tener la menor resistencia a la formación de manchas. Números más bajos indican una mayor resistencia a la formación de manchas, y el valor 0 significa que no se forman manchas.

10

Tabla III

	<u>plastifi-</u> <u>cante</u>	<u>PHR</u>	<u>Prueba A</u> <u>porcentaje</u> <u>de pureza</u>	<u>Prueba B</u> <u>clasifica-</u> <u>ción visual</u>
15	2	18	51,9	7
	1	24	35,9	4
	4	24	28,4	3
	5	24	26,3	3
20	14	24	-	3
	1	67	75,5	8
	8	67	10,8	3
	9	67	33,4	-
	12	67	83,2	-
25	13	67	70,9	-
	14	67	38,7	-
	15	67	27,3	-
	16	67	31,8	-
	17	67	38,4	-

30

La tabla precedente demuestra el efecto notable,



321213

28 D

de resistencia a la formación de manchas, que se puede  
obtener mediante el uso de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-  
4-oxa-3-oxo-nonil) bencílico solo, y en combinación con  
plastificantes convencionales para resinas vinílicas, en  
5 formulaciones para revestimientos de pisos.

Si bien la presente invención se ha descrito  
con respecto a ciertas formas de realización específicas,  
no se limita a las mismas. Ha de quedar entendido que  
se pueden efectuar variaciones y modificaciones en dichas  
10 formas de realización, sin apartarse del espíritu y al-  
cance de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presenta-  
da en Estados Unidos de América, el 31 de Diciembre de  
1964 núm. 422.517, se acoge a los beneficios del artícu-  
15 lo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de pa-  
tente de invención en España, por veinte años son los  
20 siguientes:

1º.- Mejoras introducidas en la preparación  
de composiciones de materia, caracterizadas por que las  
mismas comprenden una resina de cloruro vinílico polime-  
rizado, elegida de entre el grupo consistente en cloruro  
25 polivinílico, copolímeros de cloruro vinílico - acetato

321213

28 D



5 vinílico, y mezclas de los mismos, y desde aproximada-  
mente 5 hasta aproximadamente 100 partes ponderales,  
por 100 partes ponderales de la resina, de un plastifi-  
cante comprendiendo ftalato 7-(2,6,6,8-tetra-metil-4-  
oxa-3-oxo-nonil)benzílico.

2º.- Mejoras de acuerdo con lo reivindicado  
en la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha re-  
sina es cloruro polivinílico.

10 3º.- Mejores de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizadas porque las mismas comprenden una re-  
sina de cloruro vinílico polimerizado, elegida de entre  
el grupo consistente en cloruro polivinílico, copolíme-  
ros de cloruro vinílico- acetato vinílico, y mezclas  
de los mismos, y desde aproximadamente 20 hasta aproxi-  
15 madamente 80 partes ponderales, por 100 partes pondera-  
les de la resina, de un plastificante comprendiendo fta-  
lato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)benzílico.

20 4º.- Mejores de acuerdo con la reivindicación  
3, caracterizadas porque dichas composiciones compren-  
den cloruro polivinílico y desde aproximadamente 20 has-  
ta aproximadamente 80 partes ponderales, por 100 partes  
ponderales del cloruro polivinílico, de ftalato 7-(2,6,  
6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)benzílico.

25 5º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizadas porque dichas composiciones compren-  
den cloruro polivinílico y desde aproximadamente 20 has-  
ta aproximadamente 80 partes ponderales, por 100 partes  
ponderales del cloruro polivinílico, de una mezcla de  
ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil) benzí-  
30 lico y ftalato butilbenzílico, empleando desde aproxi-



28 DIC.  
321213

madamente 0,3 partes hasta aproximadamente 10 partes del primero por cada parte del segundo.

5 6º.- Mejoras de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 5, caracterizadas por emplear aproximadamente 1 parte de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencílico por cada parte de ftalato butilbencílico.

10 7º.- Mejoras de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 5, caracterizadas por emplear aproximadamente 3 partes de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencílico por cada parte de ftalato butilbencílico.

15 8º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden cloruro polivinílico y desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80 partes ponderales, por 100 partes ponderales del cloruro polivinílico, de una mezcla de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencílico y ftalato dimetílico, empleando aproximadamente 4 partes del primero por cada parte del segundo.

20 9º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden cloruro polivinílico y desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80 partes ponderales, por 100 partes ponderales del cloruro polivinílico, de una mezcla de ftalato 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencílico y ftalato diisobutílico, empleando aproximadamente 4 partes del primero por cada parte del segundo.

30 10º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de materia a base de resinas vinílicas.

321213 28 DI



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

MADRID, 28 DIC. 1965

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Per Pedro