

348416 19



MP/.

## memoria descriptiva

CLASE DE  
REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

Gurit AG.  
(sociedad suiza)

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

Richterswil (Suiza)

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA PASTA PARA UNTAR  
VERTER O SUMERGIR".

INVENTOR:

Thomas Abend, de nacionalidad suiza.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente suiza No. 18.699/66 del día 28 de  
Diciembre de 1966.



1

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una pasta para untar, verter o sumergir, que contiene un material artificial termoplástico, especialmente cloruro de polivinilo y/o copolímeros del cloruro de vinilo con participación predominante de vinilo, plastificantes y agua.

5

10

Las pastas de la clase mencionada inicialmente ya son conocidas; encuentran utilización para la fabricación de productos porosos y revestimientos. Las pastas hasta ahora conocidas, sin embargo, son sensibles a fuerzas de cizallamiento y calor; éstas conducen muy frecuentemente a una descomposición de mezcla incontrolada y a la coagulación. Esta inestabilidad tiene efectos inconvenientes ante todo en los casos en que la pasta, en el curso de su preparación, por ejemplo, en la homogeneización o bien en su utilización, está expuesta a elevadas fuerzas de cizallamiento.

15

20

Esto último es el caso especialmente en la utilización de tales pastas para la fabricación de cueros artificiales capaces de respirar. Bajo capacidad de respirar se entiende la propiedad del mencionado producto para dejar difundir a través de la capa de cuero artificial, vapor de agua y aire en un volumen que, en el orden de valores, corresponde al del cuero natural.

25

La fabricación de cueros artificiales, como es conocido, se efectúa en general de modo que se aplica una pasta de material plástico sobre una base textil por untado o aplicación por cilindros y seguidamente se solidifica

30



1

el material plástico, por ejemplo, por tratamiento térmico.

5

Para la fabricación de cueros artificiales permeables al aire y al vapor de agua ya se había propuesto anteriormente emulsionar dentro de pastas de cloruro de polivinilo de la composición usual, agua. Al formar gel, las pastas aplicadas sobre los materiales soportadores usuales, como tejidos, géneros de punto o formaciones superficiales no tejidas, el agua debe evaporarse y producir poros y canales en el revestimiento, que confieren la deseada capacidad de respiración al producto final.

10

Este procedimiento, sin embargo, al utilizar las pastas hasta ahora conocidas, conteniendo agua y plastificante, presenta diferentes inconvenientes: al elaborar agua dentro de la pasta de cloruro de polivinilo, se demuestra frecuentemente que las necesarias operaciones de homogeneización, a consecuencia de las elevadas fuerzas de cizallamiento, que deben aplicarse, conducen a una rotura de las emulsiones o dispersiones o dan por resultado pastas con estabilidad insuficiente.

20

Como las pastas untables, con agua emulsionada dentro del plastificante, contienen mucha fase líquida, o bien el material de soporte a revestir, de la pasta, puede extraer en la cuchilla untadora una parte de la fase líquida, o bien la pasta puede caer a través del soporte o pasar de golpe. En el primer caso aumenta rápidamente en la cuchilla la viscosidad de la pasta, o bien la pasta incluso se seca totalmente. Por ello ya no puede untarse la pasta.

25

30



1

Estos fenómenos ciertamente pueden eliminarse por un untado previo, pero por ello se reduce esencialmente la capacidad de respiración del revestimiento.

5

El objeto del invento es evitar los mencionados inconvenientes de las pastas hasta ahora existentes que, frente a estas pastas hasta ahora conocidas, conteniendo agua y plastificante, se caracterizan por especial estabilidad, tanto en la fabricación, como también en la utilización.

10

El objeto del invento es según esto:

15

I. Una pasta para untar, verter o sumergir, que contiene un material artificial termoplástico, plastificante y agua y que se caracteriza porque la fase de plastificante y la fase acuosa, en sus superficies limítrofes están separadas por un complejo de polímeros, difícilmente soluble, compuesto de dos diferentes polímeros.

20

II. Un procedimiento para la obtención de la pasta según el invento, que se caracteriza porque en el plastificante se disuelve uno de los polímeros y en el agua el otro polímero de los dos polímeros que reaccionan entre sí formando un complejo de polímero difícilmente soluble y las dos soluciones, así como el material plástico, se mezclan en una pasta homogénea; y

25

III. La utilización de la pasta según el invento para la fabricación de capas porosas por aplicación de la pasta sobre una base y subsiguiente formación de gel en la pasta aplicada con simultánea evaporación del agua.

30

Es conocido hace mucho tiempo, que una serie de

1952



1

polímeros, que contienen en la molécula grupos ácidos o electrófilos, forman, con otros polímeros, que presentan grupos básicos o nucleófilos, en medio neutro o ácido, complejos de polímero muy difícilmente solubles por acciones iónicas alternativas o por enlaces de puente de hidrógeno.

5

Son ejemplos de tales polímeros ácidos o electrófilos: pectinas, ácido poliacrílico, copolímeros del ácido maleínico, respectivamente del anhídrido del ácido maleínico, carboximetilcelulosa y otros más. Son ejemplos de polímeros básicos o nucleófilos adecuados: Polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilmetiléter, polietilenglicoles, polivinilalcoholes, éteres de celulosa y otros más.

10

15

Ya se había propuesto anteriormente agregar tales complejos de polímeros difícilmente solubles, en forma de un polvo muy fino, a hojas de material plástico, cuero artificial y semejantes como material de relleno.

20

Si bien de esta manera puede mejorarse considerablemente la permeabilidad al agua de los productos, sin embargo, sorprendentemente, al mismo tiempo se reduce la permeabilidad al aire, de modo que los productos obtenidos no son adecuados como materiales sustitutivos del cuero.

25

Para que los dos polímeros en la preparación de la pasta den por resultado una asociación en medida suficiente, deberán presentar un peso molecular de por lo menos 1000 y como máximo 0,3 grupos electrófilos o ácidos, especialmente grupos de carboxilo, por 100 de peso molecular, respectivamente, 0,5 grupos nucleófilos o básicos por 100

30

19 Dic. 1960



- 5.-

1

de peso molecular.

5

Por la mencionada formación de complejo, en la pasta, en la superficie limítrofe entre el plastificante y la fase acuosa dispersada en el mismo, a consecuencia de asociación de superficies limítrofes, se produce una película estabilizante.

10

15

20

En la preparación de la pasta se procede adecuadamente de tal modo porque en el plastificante o en la mezcla de plastificante, preferentemente en presencia de un medio diluyente miscible con el plastificante, pero no miscible con agua, y no disolvente o hinchante del material artificial termoplástico, que actúa como regulador de viscosidad o intermediario de solubilidad para el polímero a disolver en el plastificante, se disuelve uno de los polímeros participante en la formación del complejo, y en el agua, que debe dispersarse en el plastificante, se disuelvo el otro de los dos polímeros. La concentración de los polímeros puede ser pequeña; la misma importa preferentemente de 0,1 a 10% referido al peso del correspondiente disolvente.

25

30

Si ahora se bate la solución acuosa de polímero introduciéndola en el plastificante, que sirve como disolvente para el segundo polímero, entonces tiene lugar la reacción descrita en las superficies limítrofes de las gotas finamente distribuidas de la solución acuosa. En ello prácticamente no tiene lugar ninguna variación de viscosidad. La película de polímero producida, sin embargo, hace que el agua no se conduzca como un líquido emulsionado dentro, sino

19 DIC



- 6.-

1 como un cuerpo sólido dispersado, aunque la participación,  
según el peso del complejo de polímero, puede ser aproxima-  
mente del mismo orden de valores que la participación de pe-  
5 so de los usuales emulsionadores en emulsiones técnicas.

En el plastificante, antes de la dispersión de la  
solución acuosa, ya se disuelven o dispersan los usuales ma-  
teriales aditivos, como estabilizadores y pigmentos, así  
como eventualmente también medios impulsores, como los que  
10 encuentran utilización para la producción de productos espu-  
mados. Análogamente, en la fase acuosa pueden disolverse  
medios impulsores solubles en agua, por ejemplo, bicarbona-  
to amónico.

En el plastificante, antes de la introducción ela-  
15 borada de la solución acuosa del polímero formador de comple-  
jo, puede suspenderse una parte o la cantidad total del ma-  
terial plástico utilizado, por ejemplo, del cloruro de poli-  
vinilo.

Las mezclas de las pastas puede efectuarse median-  
20 te los usuales agitadores de hélices o mezcladores rápidos.

Como plastificantes son adecuados los conocidos  
plastificantes empleados usualmente para pastas.

A la pasta pueden añadirse, en una de las fases  
participantes, también reactivos de funcionalidad adecuada  
25 que, bajo condiciones de formación de gel o estampación,  
transforman los polímeros, introducidos para la formación  
del complejo, a una forma enlazada en red por enlaces cova-  
lentes.

Entran en consideración como materiales artificia-

30



1

les termoplásticos, en primera línea, cloruro de polivinilo y/o copolímeros del cloruro de polivinilo con participación predominante de vinilo, por ejemplo, copolimerizados con acetato de vinilo, viniléteres, vinilacrilato o vinilmeta-

5

crilato.

Las pastas descritas y preparadas según el procedimiento mencionado, son extremadamente estables y pueden elaborarse seguidamente muy bien.

10

Como pastas untables o vertibles pueden aplicarse, según los procedimientos conocidos, sobre bases, como tejidos, papel, metales o madera, sin que se manifieste ninguna descomposición de mezcla. Los procedimientos de aplicación más conocidos son:

15

- a) Untado con rastrillo;
- b) Vertido con rastrillo de embudo;
- c) Aplicación por cilindros.

20

Una utilización especialmente preferente encuentran las pastas para la fabricación de cueros artificiales capaces de respirar. En ello pueden aplicarse sobre el material soportador poroso sin untado previo, sin que se les prive por el material soportador de la fase líquida y sin que pasen de golpe a través del material soportador. Al formar el gel se obtienen cueros artificiales con buena respirabilidad y buenas propiedades mecánicas; pueden estamparse como es usual.

25

Sin embargo, estas pastas también pueden utilizarse para la fabricación de formaciones superficiales porosas,

30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

sin soporte, aplicándose de manera conocida, por ejemplo, por untado, vertido o aplicación por cilindros, sobre una banda sin fin, por ejemplo, de metal o papel de silicona, formando gel sobre la banda con evaporación del agua y desprendiendo seguidamente, la formación superficial porosa, de la banda. Los productos así obtenibles son especialmente adecuados como revestimientos de pared lavables, respirables, que pueden tenderse sobre paredes todavía no secas.

Como pastas de inmersión son especialmente adecuadas las pastas descritas para la fabricación de objetos respirables o de otro modo porosos, como guantes, botas, cubrecabezas, juguetes, especialmente muñecos, mangos, especialmente mangos para bicicletas o de revestimientos porosos mostrando un brillo mate, sobre objetos de madera o metal, especialmente sobre objetos, que, a consecuencia de su tamaño, no pueden tratarse según el procedimiento de sinterización centrífuga.

Las pastas de fundición centrífuga son adecuadas ante todo para la fabricación de juguetes según el procedimiento de fundición por rotación.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos, son partes de teso.

Ejemplo 1

En una mezcla de 60 partes de dioctilftalato y 40 partes de dibutilftalato, en que están distribuidas cuatro partes de estabilizador ("Advastab BC 30" de la Deutsche Advance Produktion GmbH - mezcla líquida de jabones de bario



1

5

10

15

20

y cadmio), 10 partes de pasta de dióxido de titanio (1 parte de  $TiO_2$  en 1 parte de dioctilftalato) y 4 partes de pasta de color (1 parte de pigmento inorgánico, por ejemplo, óxidos de hierro, en una parte de dioctilftalato), 18 partes de una solución de 5 partes de copolímero de polivinilpirrolidona ("Collacral V" de la Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG - copolímero de 70% de peso de vinilpirrolidona con 30% de peso de acetato de vinilo, valor - K (al 1% de metanol): aproximadamente 30 - 50) se disuelven en 13 partes de isopropanol. En esta mezcla se dispersa agitando, la mitad de una mezcla de 108 partes de cloruro de polivinilo polimerizado por suspensión, con 12 partes de un copolímero polimerizado por emulsión, de 90% de peso de cloruro de vinilo con 10% de peso de acetato de vinilo. En la mezcla resultante se dispersa una solución de 5 partes de un copolímero de ácido acrílico con acrilamida ("Cyanemer P26" de la American Cyanamid Co.) en 70 partes de agua, así como 12 partes de una solución de glicoxal al 10%. Finalmente se elabora dentro la cantidad restante de la mezcla de cloruro de polivinilo.

25

Esta pasta se unta sobre un tejido, de manera conocida, se convierte en gel por calentamiento durante 2 a 5 minutos; seguidamente con un dispositivo estampador de tipo usual, se produce una configuración semejante al cuero.

30

El cuero artificial obtenido muestra una permeabilidad al vapor de agua de 200 a 500 g/ m<sup>2</sup>/día en una caída de humedad de 80% de humedad relativa respecto al aire abso-



1

lutamente seco (medio según la norma DIN 53122). El grosor del revestimiento, que puede importar de 0,3 a 0,6 mm, no influye esencialmente sobre la permeabilidad al vapor de agua.

5

Ejemplo 2

Se trabaja como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que en el plastificante se suspende adicionalmente 2,5 partes de benzolsulfonhidracida (por ejemplo, "Porofor BSH" de la Farbenfabriken Bayer AG) como medio impulsor del prendedor de nitrógeno. De esta manera se obtiene un cuerpo artificial espumado, respirable.

10

Ejemplo 3

Se trabaja como en el ejemplo 1 con la diferencia de que, en lugar de copolímero de polivinilpirrolidona en el plastificante, se disuelven cinco partes de un polietilenglicol de alto valor molecular ("Carbowax 4000" de la Unión Carbide & Carbon Corp. - M = 3000 - 3700) en 13 partes de tetraclorocarbono. La fase acuosa en este caso es una solución acuosa de 5 partes de ácido poliacrílico de valor molecular medio ("Good Rite K - 714" de la B.F. Goodrich Chemical Co) en 70 partes de agua sin adición de glioxal; los restantes componentes son idénticos a los enumerados en el ejemplo 1.

15

20

25

Ejemplo 4

Se trabaja como en el ejemplo 1, con la diferencia de que, en lugar del copolímero de polivinilpirrolidona en el reblandecedor, se disuelven 5 partes de un semiéster

30

19 DIC 1957



- 11.-

1

de n-butanol de un copolímero de anhídrido de ácido maleí-  
co con vinilmetiléter ("Gantrez AN 119" de la General Anili-  
ne Corp.), y la fase acuosa se compone de una solución de 5  
5 partes de polietilenimina ("Montrek 18" de la Dow Chemical  
Co. - M = 1800) en 82 partes de agua.

10

-----  
N O T A . -  
=====

15

La presente patente de invención, comprende las  
siguientes reivindicaciones:

20

25

30

1.- Procedimiento para la preparación de una pas-  
ta para untar, verter o sumergir, que contiene un material  
artificial termoplástico, plastificante y agua, en lo que  
la fase de plastificante y la fase acuosa en sus superficies  
límitrofes están separadas por un complejo de polímeros di-  
fícilmente soluble, compuesto de dos diferentes polímeros,  
caracterizado porque se disuelve en el plastificante uno de  
los dos polímeros y en el agua el otro de los dos polímeros,  
que reaccionan entre sí formando un complejo difícilmente  
soluble de polímeros y las dos soluciones y el material plás-  
tico se mezclan en una pasta homogénea.



1

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material artificial termoplástico se emplea cloruro de polivinilo y/o copolímeros del cloruro de vinilo con participación predominante de vinilo.

5

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque uno de los dos polímeros, que forman el complejo difícilmente soluble de polímeros es electrófilo o ácido y el otro es nucleófilo o básico.

10

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque ambos polímeros presentan un peso molecular de por lo menos 1.000 y el polímero electrófilo o ácido contiene por lo menos 0,3 grupos electrófilos, respectivamente ácidos por 100 de peso molecular, y el polímero nucleófilo o básico contiene por lo menos 0,5 grupos nucleófilos, respectivamente básicos por 100 de peso molecular.

15

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se agrega además un medio de dilución miscible con el plastificante, no miscible con agua y que no disuelve ni hincha el material artificial termoplástico.

20

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se agrega a la fase de plastificante y/o a la fase acuosa, reactivos que,

25

30

19 D



1

bajo condiciones de gelización o de estampación son capaces de convertir el complejo de polímeros en una forma entrelazada en red por enlaces covalentes.

5

7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a la fase de plastificante y/o a la fase acuosa se agregan medios impulsores, que se descomponen en condiciones de gelización o de estampación.

10

8.- Procedimiento para la preparación de una pasta para untar, verter o sumergir.

15

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, cuyo texto consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

19 DIC. 1967

CARLOS ROEB

P

20

25

30