

372147

13 OCT 1954



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B 29</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION
PG. 992

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE PLASTIFICACION DE RESINAS TERMOPLASTICAS

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN, entidad francesa, residente en 67, Boulevard du Chateau (92)NEUILLY-sur-SEINE, Francia.

La invención tiene por objeto plastificantes para resinas termoplásticas y en particular cuando están en forma de emulsiones acuosas. La invención se refiere también a las composiciones obtenidas así como al procedimiento de plastificación.

5.



- Se conoce el incorporar en las emulsiones de resinas termoplásticas, en particular de acetato de poli-vinilo, plastificantes tales como ftalato de dibutilo, fosfato de tricresilo, ftalato de ciclohexilo, ftalato butilbencílico, triacetina, cuando se les utiliza para obtener revestimientos en forma de películas u hojas.
5. Sin embargo estos plastificantes no dan entera satisfacción porque son muy volátiles, no tiene más que una acción transitoria o bien son muy caros.
10. La solicitante ha encontrado que se obtienen composiciones que presentan excelentes cualidades con plastificantes que no presentan los inconvenientes precitados cuando los citados plastificantes son parafinas cloradas en $C_{13}-C_{18}$, de cadena recta, con un grado de cloro comprendido entre 48 y 57 %.
15. Según la invención las composiciones que comprenden 10 -50 partes de parafinas cloradas por 100 partes de resina plastificada en emulsión, siendo las citadas parafinas en $C_{13}-C_{18}$ de cadena recta con un grado de cloro de 50 - 57%.
20. Preferentemente el contenido en cloro de las citadas parafinas cloradas esté comprendido entre 52 y 56% más particularmente esté en los alrededores del 55%.
25. Según una variante se utiliza una mezcla de ftalato de dibutilo y de parafinas cloradas en las proporciones 10 -70 partes de ftalato por 100 partes de parafinas cloradas definidas anteriormente.
30. Como resinas termoplásticas en las que se pueden incorporar los plastificantes según la invención se cita, a título de ejemplo, sin que la liste pueda



considerarse como limitativa, las emulsiones o latex de polímeros de acetato de vinilo de copolímeros acrilato de butilo-cloruro de vinilo con 10 a 50 partes de acrilato.

5. El procedimiento de plastificación, según la invención, de las emulsiones acuosas de resinas termoplásticas, como las de acetato de polivinilo o de los copolímeros citados anteriormente, consiste en incorporar en la emulsión acuosa una emulsión acuosa de parafinas cloradas en $C_{13}-C_{18}$ con un grado de cloro de 50 - 57%, comprendiendo la citada emulsión de parafinas cloradas un emulsionante no-ionico.

10. Según una variante del procedimiento, se incorpora una emulsión acuosa con un contenido del orden de 50 % en parafinas de cadena recta en $C_{13} - C_{18}$ cloradas, con un contenido de cloro de 52 - 56%, en una emulsión de resina termoplástica más particularmente de acetato de polivinilo comercial, a una temperatura que varía entre 20 y 70°C, por ejemplo 60°C.

15. Según otra variante, se introducen 1 a 50 partes de parafinas cloradas definidas anteriormente, por 100 partes de emulsión de acetato de polivinilo que contenga un emulsionante no-ionico.

20. Como parafinas cloradas se emplean los productos obtenidos por cloración en fase líquida de fracciones de petróleo correspondientes prácticamente lineales (más de 97% de hidrocarburos de cadena lineal), habiendo sido tratadas las citadas parafinas por cualquier medio conocido para ello, como por ejemplo con tamices moleculares, procedimiento a la úrea.

25.

30.



Como emulsionante no-ionico se introducen productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos.

5. " continuación se dan a título ilustrativo y de ningún modo limitativo ejemplos de realización de la invención.

EJEMPLO 1

Determinación de la temperatura de gelificación.

10. Aplicando el método descrito por C.E. Anagnostopoulos (Modern Plastics 43,2, p.141, 1965), se evalua la temperatura de gelificación para diferentes resinas a saber:

- 1) Polimero de acetato de vinilo PM 150 000
- 15. 2) Polímero de acetato de vinilo PM 300 000
- 3) Copolímero acrilato de butilo cloruro de vinilo (25 -75) PM 80 000

20. Los resultados obtenidos con las resinas anteriores y parafinas con grados de cloro diferentes se han indicado en la tabla I siguiente:

Tabla I

Grado de cloro de las parafinas cloradas %	Temperaturas de gelificación °C			
	1	2	3	4
45	112	135	99	131
50	75	105	70	106
51,5	71	-	-	-
55	70	72	79,3	80,1
57	77,6	-	-	-
59	-	78	79,3	80,1
59,5	77,2	-	-	-



3 OCT. 1969

Se observa un mínimo muy marcado de la temperatura de gelificación para un contenido de 50 -

57% en cloro de las parafinas cloradas. Esto aparece netamente en las curvas del dibujo adjunto, que representa en ordenadas la variación de temperaturas de gelificación en función del contenido de cloro, en abscisas.

5.

En los ejemplos siguientes todos los porcentajes o partes se entienden en peso salvo indicación en contra.

10. EJEMPLO 2 (ejemplo testigo)

En este ejemplo se plastifica la emulsión de acetato de polivinilo de PM aproximado 150.000, como habitualmente con ftalato dibutilico.

15. Se utiliza una emulsión acuosa de acetato de polivinilo que presenta las características siguientes:

Dispersión acuosa..... 55 % de extracto seco

Viscosidad Brookfield 1200 cps

Masa Volúmica 1,09

20. PH 4 - 6

Dimensiones de las partículas 0,5 - 2

En 1000 partes de emulsión de acetato de polivinilo se introducen directamente 125 partes de ftalato de dibutilo.

25. Se utilice el producto resultante para hacer las determinaciones y ensayos clásicos sobre emulsiones para pintura; se obtienen los resultados indicados en la tabla II siguiente:

EJEMPLO 3

30. Se utilice la emulsión de acetato de polivinilo descrita en el ejemplo 2, en la que se incorpore



una parafina clorada según la invención.

Para esto se prepara a parte una emulsión acuosa al 60% de parafinas, fracción C₁₃-C₁₈, tratada por tamiz molecular, practicamente lineales (97%) cloradas al 55%. La citada emulsión tiene la composición siguiente:

- 5. Parafina clorada 100 partes
- White spirit 20 partes
- Condensado nonilfenol
oxido de etileno 8 partes
- 10. Agua 34 partes
- Solución acuosa de
Metilcelulosa a 3,5 % 15 partes

En 1000 partes de emulsión de acetato de polivinilo se introducen 210 partes de emulsión de parafinas cloradas anteriores.

- 15. Sobre el producto obtenido, se hacen determinaciones y ensayos clásicos en las técnicas de aplicación. Los resultados están indicadas en la tabla II junto a los obtenidos con los productos del ejemplo 2.

20. TABLA II

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
25. Temperatura mínima de formación de hoja flexible	0°C	2°C
Dureza Persoz a 20°C	22 sec.	26 sec.
Alargamiento a la rotura %	600	800
Temperatura de transición vítrea	+ 12°C	+ 8°C
Temperatura de gelificación	90°C	40°C



EJEMPLO 4

Este ejemplo difiere esencialmente del ejemplo 3 por el modo de incorporación de la parafina clorada.

- Se utiliza la emulsión de resina termoplástica descrita en el ejemplo 2. En 1000 partes de esta emulsión se introducen 125 partes de una mezcla líquida al 100% de parafinas cloradas que comprenden 10 partes de emulsionante del tipo producto de condensación oxidado de etileno-alcohol graso, habiéndose obtenido la citada mezcla disolviendo el emulsionante en la parafina clorada. La introducción de la mezcla en la emulsión de acetato se efectúa vertiendo esta progresivamente. Se opera a la temperatura ambiente. Pero es evidente que se puede operar a cualquier temperatura más elevada deseable eventualmente para acelerar el proceso de incorporación.

Con la mezcla resultante, se obtienen, durante los ensayos de aplicación, los mismos resultados que con el producto del ejemplo 3.

EJEMPLO 5

- En este ejemplo se utiliza como plastificante una mezcla de parafinas cloradas y de ftalato de dibutilo. La emulsión de acetato de polivinilo es la misma que la del ejemplo 2. En esta última se introducen directamente 125 partes de una mezcla 50/50 de ftalato de dibutilo y de parafinas en $C_{13} - C_{18}$ cloradas al 55% y que contienen 5 partes de emulsiones como en el ejemplo 4.

Para el resto de la operación es idéntico que la del ejemplo precedente y los resultados obtenidos durante ensayos de aplicaciones son del mismo orden.



5. Durante la aplicación en forma de fórmulas de pinturas, se obtienen los mismos perfeccionamientos que con las emulsiones habituales desde el punto de vista de facilidad de aplicación, resistencia a la abrasión húmeda y permanencia de las propiedades de la hoja obtenida sobre el sustrato, siendo mejor la permanencia que la obtenida con el ftalato.

10. Por otra parte las hojas de pinturas presentan una plátificación más durable debido a la no-exudación y a la no-migración de las parafinas cloradas.

Por el contrario, los latex de base presentan una mayor estabilidad en presencia de los pigmentos y de las cargas.

15. Además merced a la introducción de las citadas parafinas cloradas, las pinturas obtenidas son más ignífugas que las pinturas habituales a base de las mismas resinas.

Es evidente que se podrán aportar modificaciones y variaciones al modo de realización descrito aquí sin salirse del ámbito de la presente invención.

20. N O T A

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el número y fecha siguiente: PV.168.832 de 4 de octubre de 1.968, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y por lo que se solicite una

25.

30.



Patente de Invención por 20 años, en España, sobre:
PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE PLASTIFICACION
DE RESINAS TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo si-
guiente:

- 1.- Perfeccionamientos en los procesos
5. de plastificación de resinas termoplásticas, en forme de sus emulsiones acuosas, caracterizados porque comprenden incorporar a la emulsión acuosa de las resinas, una emulsión acuosa de parafinas cloradas, practicamente lineales, que corresponden a fracciones de hidrocarburos $C_{13} - C_{18}$
10. que presentan un contenido en cloro comprendido entre 50 y 57 %, en presencia de un emulsionante no-iónico.

- 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque en la emulsión acuosa de resina se incorpore una mezcla de parafinas cloradas y de ftalato de dibutilo que contiene un emulsionante no-iónico.
- 15.

- 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la emulsión acuosa de agente plastificante comprende 10 a 50 partes
20. de parafinas cloradas por cada 100 partes de resina plastificada junto a un emulsionante no-iónico.

- 4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la emulsión de agente plastificante comprende de 1 a 50 partes de parafinas cloradas por cada 100 partes de emulsión de resina que
25. contiene un emulsionante no-iónico.



5.- Perfeccionamientos en los procesos de plastificación de resinas termoplásticas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

5. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 OCT. 1900

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY--

-SAINT-GOBAIN

GOMEZ ACEBO Y MODEY

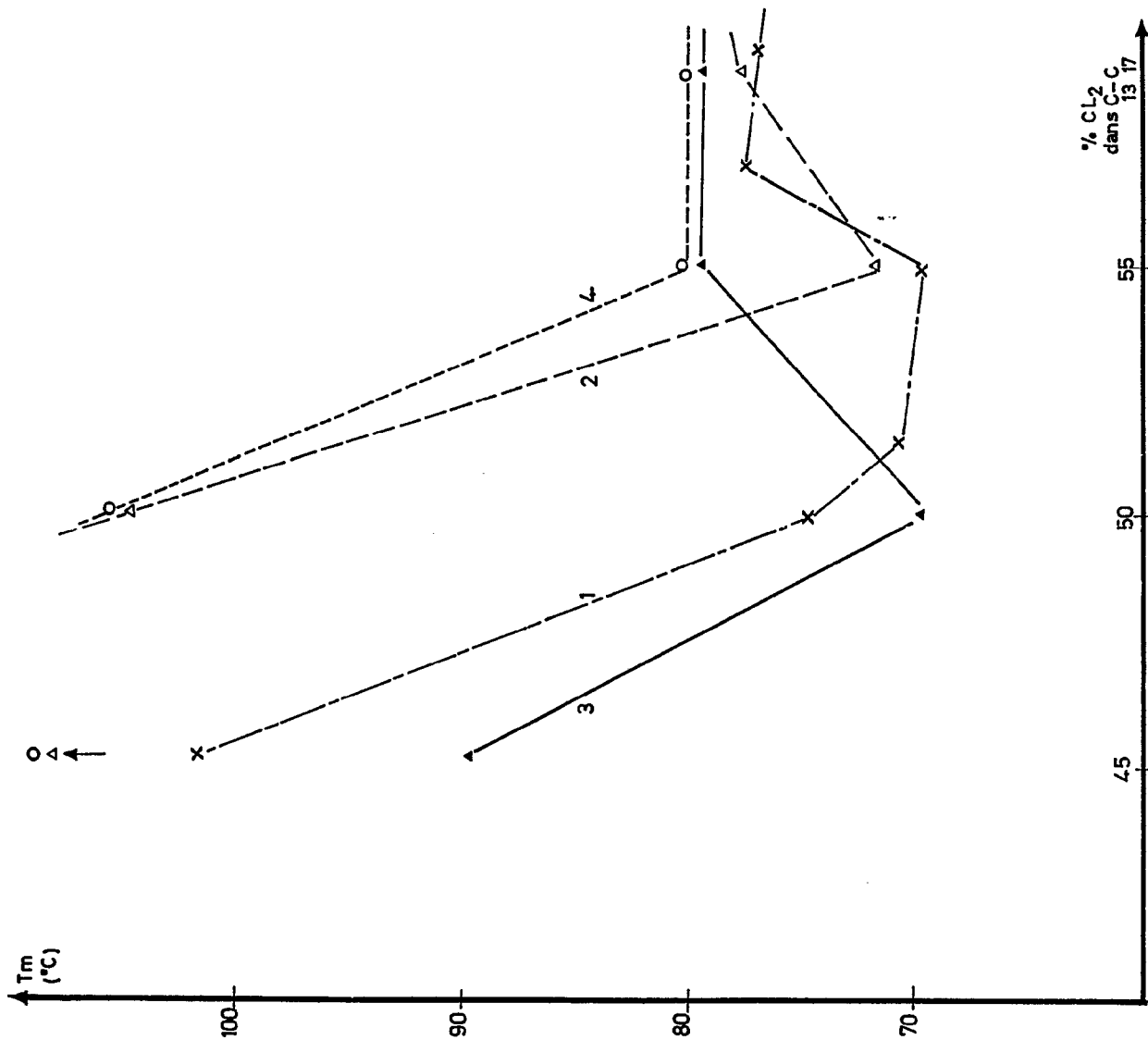
a. n. Firmados F. Hernández Ruiz

372.147

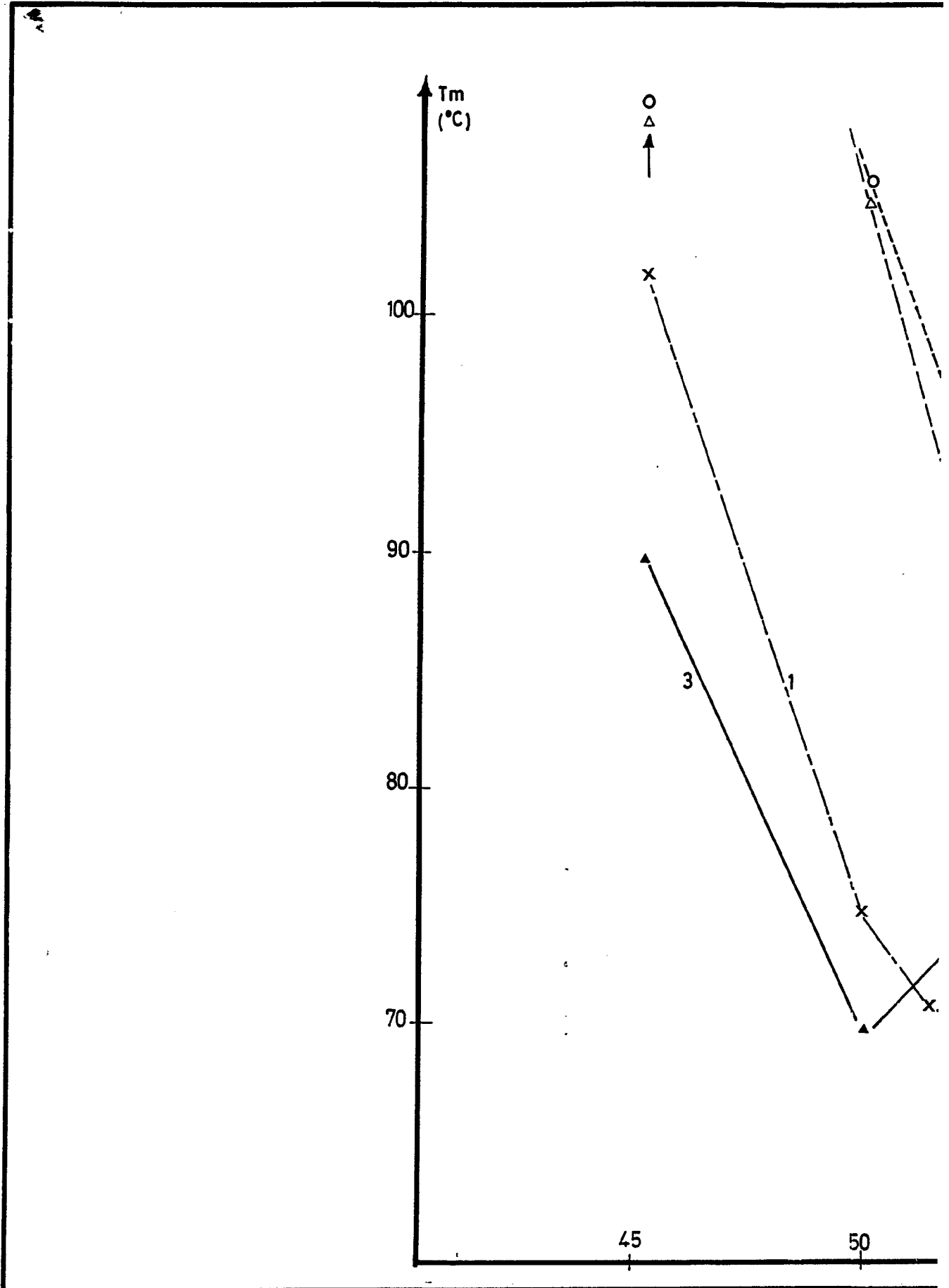


372.147

372.147



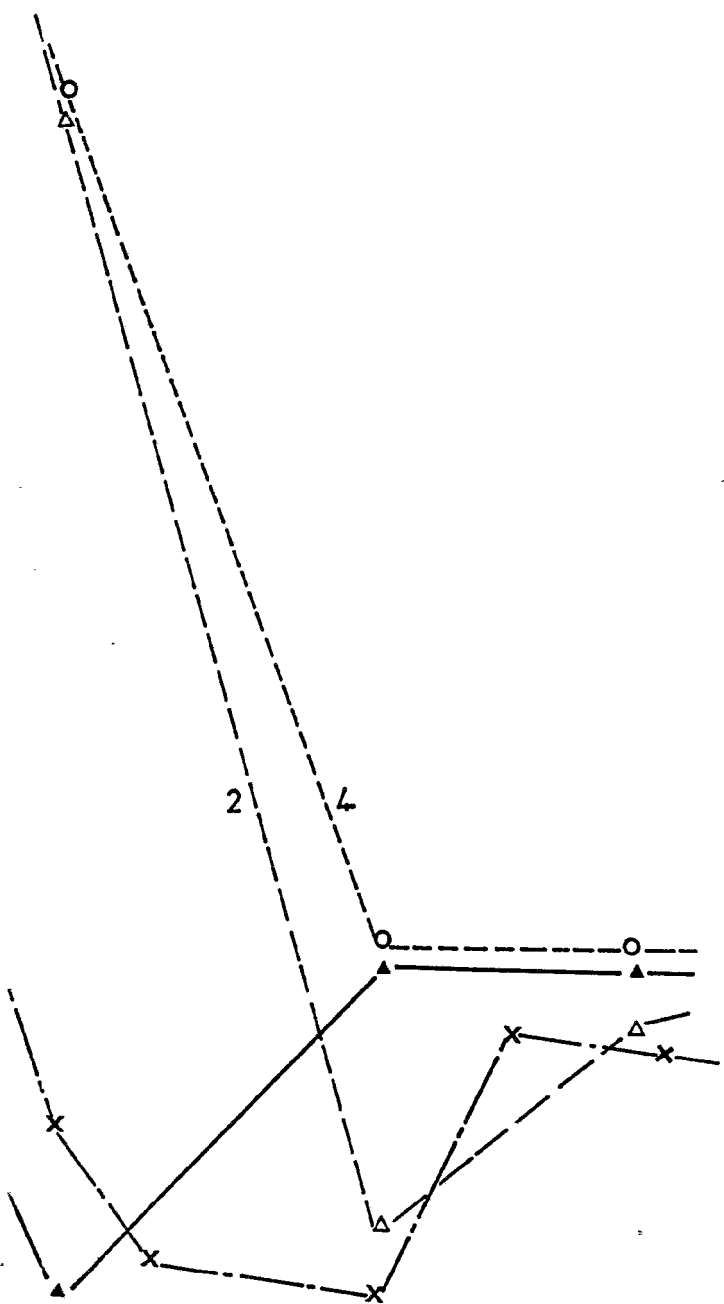
PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN



372.147



ESCALA
VARIABLE



Medida 29 OCT 1959

Medida E. Hernandez Ruiz

50

55

% Cl₂
dans C-C
13 17

