

282421

282421

PATENTE DE INVENCION

ICI 62/9 Case P.15 708.

Memoria Descriptiva

sobre:

13 NOV



" Perfeccionamientos en lacas de resinas
" de cloruro de vinilo".

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, en
tidad inglesa, residente en:
Imperial Chemical House, Millbank, Lon--
dres, Inglaterra.

Este invento se refiere a composicio
nes para el revestimiento de resinas de cloru
ro de vinilo.

Es conocido el revestir distintos so
portes con composiciones de resina de cloruro

5.



- de vinilo. Como ejemplos figuran el revestimiento de papel, tejidos, metales y otros materiales plásticos, naturales y sintéticos. El revestimiento del metal, especialmente, ha despertado interés considerable y se han realizado muchos trabajos para desarrollar composiciones de resina de cloruro de vinilo, para las aplicaciones de capas resistentes a la corrosión. La atención se ha dirigido principalmente a la obtención de una trabazón buena y duradera entre el metal y el revestimiento termoplástico.
- 5.
- 10.

- Con anterioridad, ha sido comunmente necesario preparar la superficie metálica cuidadosamente antes de aplicar el revestimiento y el procedimiento para el revestido, ha sido como mínimo de dos fases; la aplicación del adhesivo seguida por la aplicación de la capa de vinilo. El tratamiento de la superficie del metal comprende generalmente algún método de limpieza seguido, por ejemplo, por el tratamiento con chorro de arena y o la fosfatización u otro proceso químico. Los procesos químicos, son en general bastante costosos.
- 15.
- 20.

- Recientemente, se ha propuesto revestir metales con composiciones que contengan una pasta de polímero de cloruro de vinilo y una resina apóxido, así como un endurecedor para la misma. El empleo de estas composiciones se cree que evita la necesidad de la capa de adhesivo en el revestimiento metálico, pero las composi-
- 25.
- 30.



ciones precisan la desecación después de haberse aplicado a la superficie.

- Dado que estas composiciones precisan la desecación, su empleo se restringe algo a -
5. causa de las dificultades implicadas por el caldeo de piezas grandes o complicadas, y un objeto de este invento es proporcionar composicio--
10. nes de resina de cloruro de vinilo susceptibles de utilizarse para revestir estructuras metáli--cas con objeto de proporcionar una trabazón per--fecta y duradera que no precise la etapa de de--secación.

- De acuerdo con este invento, se propor--cionan nuevas lacas de resina de cloruro de vini--
15. lo, que comprenden: a) un copolímero soluble y -termoplástico de clururo de vinilo y de un segun--do monómero elegido de la clase constituida por esterres de vinilo de ácidos monocarboxílicos sa--turados, esterres saturados de ácidos monocarboxí--
20. licos β etilénicamente insaturados; b) una resi--na epóxido; c) un endurecedor como antes se ha --definido para esta resina epóxido y d) un disol--vente común para a, b y c.

- Además, de acuerdo con este invento, -
25. se proporcionan superficies, especialmente metá--licas, revestidas con las composiciones a que es--te invento se refiere.

- Los copolímeros adecuados en estas com--posiciones comprenden los de clururo de vinilo -
30. con formiato de vinilo, acetato de vinilo, acri--



- lato de metilo, propionato de vinilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y α -cloro-acrilato de etilo. Las cantidades de comonomero a copolimerizar con el cloruro de vinilo para obtener los productos más utiles, variarán según el comonomero elegido, que nunca ha de constituir la proporción mayor del copolímero. Por ejemplo, si se utiliza acetato de vinilo, los resultados más útiles se obtienen cuando forma entre 10 y 20% en peso del copolímero y, para el cloruro de vinilideno, de 20 a 50% aproximadamente en peso son los límites más convenientes.

- Aunque pueden obtenerse revestimientos muy buenos utilizando lacas basadas en estos copolímeros, se ha observado que pueden lograrse resultados aún mejores si la resina de vinilo componente contiene grupos ácido carboxílico libres, o grupos anhídrido de ácido carboxílico libres. Esto puede conseguirse utilizando como componente de resina vinílica un terpolímero en el que el tercer componente proporcione los grupos necesarios, o añadiendo una pequeña cantidad de un segundo componente resinoso que contenga los grupos. En el primer método, constituyen monómeros copolimerizables adecuados, los ácidos monocarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido α -cloro-acrílico; ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente -

282421



- insaturados, sus mono-esteres y anhídridos (de los cuales son ejemplos los ácidos maleico, fumárico, itacónico, aconítico y crotónico) y este-
res monovinícolos de ácidos dicarboxílicos saturados, tales como el ácido succínico y el adípico. Cuando se usan mezclas de polímeros, el polímero carboxilado puede ser, por ejemplo, un copolímero etileno anhídrido maleico, un polímero vinílico carboxilado u otro polímero apropiado que contenga grupos ácido carboxílico libres, o grupos anhídrido de ácido carboxílico libre. La adición a la laca de un compuesto monoetilénicamente insaturado y monómero que contenga un grupo ácido carboxílico o un grupo anhídrido de ácido carboxílico, fomenta también la adherencia.
5.
10.
15.

- Se prefiere que el polímero o la mezcla de polímeros contenga una gran proporción, preferiblemente el 70% en peso como mínimo, de cloruro de vinilo, dado que en tal caso los revestimientos preparados partiendo de las lacas indicadas, muestran una buena duración y una buena resistencia a los productos químicos y a las grasas. Se prefiere que los grupos ácido carboxílico se hallen presentes en cantidades, como mínimo, de 0,05% en peso del polímero o mezcla de polímero, si ha de obtenerse alguna mejora apreciable en las propiedades adhesivas. Cuando se usan grupos anhídrido, se prefiere que se hallen presentes en proporciones a 0,05 % en peso, por lo menos, de ácido carboxílico. Por otra parte, se prefiere
20.
25.

282421



re no emplear más del 5% en peso de grupos ácidos carboxílico o de anhídrido equivalentes al 5% citado, dado que a concentraciones superiores al 5%, pueden afectarse adversamente en grado indeseable otras propiedades físicas del revestimiento.

5.

Las resinas epóxido usadas en las lacas de este invento son, esencialmente, productos de condensación, libres de halógenos, de una epihalogenhidrina, o dihalogenhidrina y un alcohol polihídrico, preferentemente un fenol polihídrico. Este último puede ser un producto de condensación de una ketona o un aldenido, con un fenol. Un ejemplo de fenol polihídrico, que puede usarse en la fabricación de resinas epóxido para emplearse en este invento, es el difenilpropano. La epiclorhidrina y la diclorhidrina son los compuestos dotados de hidrógeno, preferidos, que se emplean en la preparación de resinas epóxido. Estas resinas empleadas en este invento han de ser, con preferencia, del tipo bisfenol y de bajo peso molecular.

10.

15.

20.

Los endurecedores para las resinas epóxido utilizados en las lacas de este invento, con anhídridos de ácidos multi-básicos tales como el anhídrido ftálico, el anhídrido maleico, y anhídridos de ácidos formados por síntesis - partiendo de anhídrido maleico y de compuestos insaturados; bases inorgánicas y orgánicas tales como sosa cáustica, óxido cálcico, amida só

25.

30.



- dica, guanidina, difenil, guanidina, piperidina, trietanolamina, piperazina, hexametileno tetramina, hidrazodicarbonimida, o sales adecuadas de las mismas; cianamida y sus productos polímeros
5. ne-resinosos, tales como por ejemplo cianamida, diciandiamida, y melamina; poliaminas alifáticas representadas por la fórmula general $H_2N-(CR_2-CR_2-NH-)_n-H$ en la que R representa hidrógeno o un grupo metilo, etilo o propilo, y n representa un
10. entero con preferencia de 1 a 5 y preferentemente 3, 4 ó 5, y sus productos de condensación con óxidos de alqueno tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Los ejemplos de dichas poliaminas son la trietileno tetramina, la tetraetilenopentamina y la pentaetileno hexamina.

- Pueden usarse también mezclas de agentes de curado o endurecimiento como antes se indicó; por ejemplo, anhídridos de ácidos multibásicos en mezcla con bases orgánicas. Los anhídridos de ácidos carboxílicos multibásicos, pueden
20. sustituirse parcialmente por imidas de ácidos carboxílicos multibásicos. Parte de los anhídridos de ácidos carboxílicos multibásicos, pueden sustituirse también por sus productos de reducción en los que 2 moles de anhídrido se unen entre sí con separación de oxígeno. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de anhídrido ftálico y diftalilo.
- 25.

- En las lacas de este invento, se prefiere que el endurecedor para la resina apóxico
- 30.

13M



282421

5. sea tambien un agente de degradación para el cloruro de polivinilo, dado que en tal caso las composiciones presentan una adherencia sorprendentemente buena. Los compuestos alifáticos que contienen como mínimo dos grupos >NH son los ejemplos preferidos de estos aditivos de doble misión.

10. La resina epóxido puede usarse en las lacas de este invento, en cantidades suficientes, para, a la vez, proporcionar propiedades adhesivas a la mezcla y para actuar como plastificador para el material termoplástico y en estos casos, puede hallarse presente, normalmente, en cantidades de hasta el 100%, o más, en peso, del material termoplástico. Sin embargo, las resinas epóxido son generalmente bastante caras y se ha observado que es más económico reducir la cantidad de resina epóxido a no más del 30% y, con preferencia a no más del 10% en peso del material termoplástico, y añadir otro plastificador para dicho material. Pueden usarse en este caso, cualesquiera plastificadores para el cloruro de vinilo, y los ejemplos comprenden los ftalatos, tereftalatos e isoftalatos, especialmente sus esterestílicos (por ejemplo 2 -etil-hexilo), fosfatos tales como fosfatos de tricresilo, adipatos, sebacatos y similares.

20. Los disolventes para usarse en las lacas de este invento, han de ser disolventes para todos los componentes, y los disolventes apropiados comprenden ketonas, tales como la acetona, -

30.

73 NOV.



- la metil-etil-ketona, metil-isobutil-ketona, di sobutilketona, ciclohexanona, metil-ciclohexanona, isoforona, y oxido de mesitilo; esteres alifaticos de bajo peso molecular, tales como acetato de etilo, acetato de n-butilo, y acetato de amilo, y los hidrocarburos alifáticos parcialmente clorados tales como cloruro de metileno, di--cloruro de etileno y cloroformo. Pueden añadirse también a los disolventes, diluyentes tales como tolueno, xileno y las naftas de alquitran de hulla.

Pueden añadirse a las lacas de este invento, cargas, pigmentos, estabilizadores y similares.

15. Las lacas son especialmente útiles en aplicaciones de revestimientos y, sobre todo resultan de utilidad para revestir metáeles en aplicaciones en las que se precise un revestimiento físicamente resistente, correoso, flexible y resistente a la corrosión. Los metáeles ferrosos tales como aceros y hierro, y los metáeles no ferrosos tales como el cinc y el aluminio son susceptibles de cubrirse, y dado que los revestimientos de las composiciones de este invento son flexibles y resistentes, el metal puede revestirse en forma de plancha o tira, y luego darle forma sin peligro de que el revestimiento se desprenda o agriete.

30. Sin embargo, los artículos fabricados de formas bastante complicadas pueden revestir-

13 NOV



se con las lacas de este invento, aunque la aplicación del revestimiento pueda presentar algunas dificultades en formas realmente complicadas.

- Los revestimientos de las lacas de este invento, pueden aplicarse por pulverización o rociado, con brochas, con láminas distribuidora, mediante rodillos, por fusión centrífuga o revestimiento en cortina o cualquier otra técnica adecuada. Antes del revestimiento se prefiere limpiar y desengrasar la superficie metálica y, con objeto de obtener revestimientos de calidades perfectas, con buena adherencia, se prefiere también someter la superficie metálica al chorro de arena o de granalla.
5. Cuando el revestimiento se aplica por pulverización o rociado, se prefiere, para la placa, un disolvente volátil, pero cuando por ejemplo ha de usarse un revestimiento mediante rodillos, se prefieren disolventes de punto de ebullición elevado (tales como una mezcla de ciclohexanona y tolueno).
10. Después de aplicar la laca, se deja sencillamente que se seque al aire, no precisándose etapa alguna de caldeo, aunque pueda usarse éste para acelerar el secado, si así se desea. Así, las lacas de este invento son especialmente útiles para el revestimiento de estructuras que por una razón u otra no puedan someterse al endurecimiento térmico, por ejemplo a causa de lo complicado del modelo, o debido al tamaño o a con-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

282421



- secuencia de las bajas propiedades térmicas. Otra ventaja de las lacas de este invento es que pueden aplicarse revestimientos del orden de 0,05 a 0,08 mm. con mucha facilidad, y aún de menor espesor, si se utiliza una laca de un bajo contenido de sólidos. Cuando se aplican por las técnicas de plastisol, los revestimientos de este grado de finura son casi imposibles de conseguir, y por tanto el empleo de las lacas de este invento dá por resultado un ahorro considerable en peso y coste.
- 5.
- 10.

- Los revestimientos no son pegajosos ni pueden arañarse, y si se le incorporan pigmentos adecuados, pueden utilizarse para fines decorativos en cuyo caso pueden repujarse o estamparse. -
- 15.
- Proporcionan una excelente protección a las superficies metálicas normalmente expuestas a un ambiente corrosivo, y ofrecen buenas propiedades de resistencia a los agentes atmosféricos. Resistencia a la humedad y tienen excelentes propiedades de envejecimiento permaneciendo prácticamente inalteradas ante una gran variedad de sustancias químicas.
- 20.

- Aunque las lacas de este invento son del máximo interés para el revestimiento de metales, -
- 25.
- pueden también emplearse para revestir soportes tales como tejidos, fibras de vidrio, vidrio, materiales cerámicos y fibras termoplásticas.

- Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.
- 30.



282421

EJEMPLO 1 - Se preparó una laca con los componen-
tes siguientes:

- | | | |
|-----|--|-----------|
| 5. | Un polímero (A) de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, con un contenido de 16% de este último y un valor K de 46. | 12 partes |
| 10. | Un copolímero carboxilado cloruro de vinilo acetato de vinilo (B) con el 16% de acetato de vinilo y 1% de anhídrido maleico | 3 " |
| | Ftalato de dioctilo | 5 " |
| 15. | Una resina epóxido (C) que contenía el producto de condensación de difenilol propano y epiclorhidrina y tenía un peso molecular de 370 aproximadamente | 2 " |
| | Un endurecedor (D) que contenía el producto de reacción de trietileno-tetraamina con óxido de propileno .. | 0,5 " |
| 20. | Pigmento de dióxido de titanio | 5 " |
| | Dilaurato de dibutil-estaño como estabilizador | 0,5 " |
| | Disolvente { Metil etil ketona | 40 " |
| |) Tolueno | 32 " |
| 25. | Primero se mezclaron entre sí los disolventes y el estabilizador, y los componentes resinosos se disolvieron luego en los disolventes, por medio de un mezclador de turbina de velocidad elevada. El pigmento se dispersó en el ftalato de dioctilo en | |
| 30. | un molino de tres rodillos, y la mezcla se añadió | |

282421



luego a la solución. El endurecedor se añadió inmediatamente antes de la aplicación.

- La laca se roció sobre planchas de acero dulce granalladas para proporcionar un reves-
 5. timiento final de 0,08 mm. aproximadamente de espesor. El revestimiento se dejó secar al aire a la temperatura ambiente, y a los 15 minutos se había secado al tacto. Al cabo de 2 a 3 días el revestimiento se convirtió en duro y se adhirió
 10. tenazmente al metal. La capa revestida podía curvase y moldearse sin deteriorarse.

EJEMPLO 2 - Se preparó una laca con los ingre-
dientes siguientes:

	Copolímero A	10 partes
15.	Copolímero B	5 "
	Resina apóxido C	2 "
	Endurecedor D	0,5 "
	Dilaurato de dibutil-estaño como es-	
	tabilizador	0,5 "
20.)Metil etil ketona	30 "
	Disolvente (Metil isobutil ketona ...	12 "
)Tolueno	40 "

- Los disolventes y el estabilizador se
 mezclarón entre sí, y las resinas se disolvieron
 25. luego en los disolventes por medio de un mezcla-
dor de turbina de velocidad alevada. El endurece
dor se añadió inmediatamente antes de la aplica-
ción.

- La laca se pulverizó sobre la parte in
 30. terior de un tambor de acero dulce, limpio, para

282421

13 NOV.



5. dar lugar a un revestimiento final de aproximadamente 0,05 mm. de espesor. El revestimiento se dejó secar al aire y estaba seco al tacto a los 20 minutos. Al cabo de 1 a 2 días, la capa se endureció y se adhirió tenazmente al metal.

EJEMPLO 3 - Se preparó una laca con los ingredientes, por el procedimiento del Ejemplo 1.

	Copolímero A	16 partes
	Copolímero A	4 "
10.	Resina epóxido C	2 "
	Endurecedor D	0,6 "
	Ftalato de diiso-octilo	4 "
	Pigmento de dióxido de titanio	5 "
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,4 "
15.	Metil-etil-ketona	41 "
	Diiso-butil-ketona	7 "
	Tolueno	20 "

La mezcla y la aplicación, como en el ejemplo 1.

20. La laca se roció sobre una plancha de aluminio limpia y desengrasada, para proporcionar un revestimiento final de, alrededor de 0,08 mm. de grueso. Después de 1 a 2 días, la capa se endureció y se adhirió tenazmente al metal.

N O T A

25. Descrita 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 al-

30.



teren su principio fundamental, También se hace -
constar que el invento corresponde a una solicitud
de patente presentada en Inglaterra con fecha 13 -
de Noviembre de 1961, bajo el n^o 40484/61, acogién
5. dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden
los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo
que constituye la esencia del referido invento y -
por lo que se solicita Patente de Invención por 20
años, en Españ "Perfeccionamiento en lacas de resi
10. nas de cloruro de vinilo", caracterizándose por lo
siguiente.

1^a.- "Perfeccionamiento en lacas de resi
nas de cloruro de vinilo", caracterizados por com-
prender una solución, en un disolvente común, de -
15. (a) un copolímero termoplástico soluble de vinilo
junto con un segundo monómero que es un ester viní-
lico de un ácido monocarboxílico saturado, un es-
ter saturado de un ácido monocarboxílico α, β etilén-
nicamente insaturado o cloruro de vinilideno, (b)
20. una resina epóxido, y (c) un endurecedor como an-
tes se ha definido para la resina epóxido.

2^a.- Perfeccionamiento según reivindicación
ción 1^a, caracterizándose por comprender un com-
puesto no combinado monoetilénicamente insaturado,
25. que contenga un grupo ácido carboxílico o un gru-
po anhídrido de un ácido carboxílico.

3^a.- Perfeccionamiento según reivindicación
ción 1^a, caracterizándose por contener un segundo
polímero termoplástico que contiene grupos ácido
30. carboxílicos libres, o grupos anhídrido de ácido

13 NOV



282421

carboxílicos.

- 4ª.- Perfeccionamiento según reivindicación 4ª, caracterizándose porque el material polímero terpoplástico contiene una proporción elevada de cloruro de vinilo.
5. 5ª.- Perfeccionamiento según reivindicación 5, caracterizándose porque el material polímero termoplástico contiene por lo menos 70% en peso de cloruro de vinilo.
10. 6ª.- Perfeccionamiento según cualesquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizándose porque el material polímero termoplástico contiene de 0,05 % a 5% de grupos ácido carboxílico o su equivalente en grupos de anhídrido de ácido carboxílico.
15. 7ª.- Perfeccionamiento según cualesquiera de las reivindicaciones anteriormente indicadas, caracterizándose porque el copolímero termoplástico de cloruro de vinilo es un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.
20. 8ª.- Perfeccionamiento según cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizándose porque el material polímero termoplástico contiene un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo y un terpolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y anhídrido maleico.
25. 9ª.- Perfeccionamiento según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque la resina epóxido es un producto de condensación de difenilol-propano y apiclorhidrina.
- 30.

282421



- 10ª.- Perfeccionamiento según cualesquiera de las reivincaciones anteriores, caracterizandose por -
contener hasta el 30% en peso del material políme
ro termoplástico, de resina epóxido.
5. 11ª.- Perfeccionamiento según reivindi-
cación 10, caracterizándose por contener también
un plastificador para el material polímero termo-
plástico.
10. 12ª.- Perfeccionamiento según cualesque
ra de las reivindicaciones anteriores, caracteri
zándose porque el endurecedor para la resina epó-
xido es también un agente de degradación para el
copolímero termoplástico de cloruro de vinilo.
15. 13ª.- Perfeccionamiento según reivindi-
cación 13, caracterizándose porque el endurecedor
es un compuesto alifático que contiene, como mí-
nimo, dos grupos $>NH$.
20. 14ª.- Perfeccionamiento según reivindi-
cación 14, caracterizandose porque el endurecedor
es un producto de condensación de una poliamina y
un óxido de alqueno.
25. 15ª.- Perfeccionamiento caracterizado -
por permitir la aplicación de un procedimiento pa-
ra revestir capas metálicas, que comprende el apli
car a estas una laca de resina vinílica según cual
quiera de las reivindicaciones 1 al 16 y el secar
luego el revestimiento.
30. 16ª.- Perfeccionamiento según reivindica
ción 17, caracterizandose porque el metal se desen
grasa y raspa anticipadamente.

282421

13 NOV



17ª.- "Perfeccionamiento en lacas de resinas de cloruro de vinilo"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, 13 NOV. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI