

PATENTE DE INVENCION

Case 5.

337145

22 FEB 1908



Memoria Descriptiva

sobre:

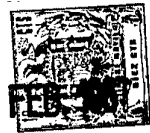
"Procedimiento para la obtención de revestimientos adherentes y resistentes a la corrosión".

Solicitante: ARFA RÖHRENWERKE A.G., entidad Suiza, residente en Dreispitz, Post Box, Basilea, Suiza.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de revestimientos adherentes y resistentes a la corrosión así como a los revestimientos obtenidos según este procedimiento, de un modo más particular esta invención -

337 145

22



se refiere a un procedimiento para la obtención de -
objetos de cloruro de polivinilo y a los objetos ob-
tenidos mediante este procedimiento.

- Ya es sabido que los plastisoles
5. de cloruro de polivinilo, los organosoles de cloruro de polivinilo y los polvos de sinterización de mezclas en seco de cloruro de polivinilo, cuando se han aplicado mediante técnicas de aplicación usuales sin la ayuda de adhesivos adecuados sobre objetos metálicos, de cristal o de cerámica mediante inmersión, rociado, inyección, espolvoreado electrostático, sinterización de remolino o similares, después de la gelificación térmica y fusión no dan revestimientos con adhesión satisfactoria sobre las bases. Los agentes adhesivos se pueden aplicar antes de hacer el recubrimiento con el cloruro de polivinilo como laca sobre los objetos a recubrir o bien incorporarlos a la masa de recubrimiento de cloruro de polivinilo. -
 10. Por consideraciones económicas se dá preferencia a esta última técnica de procedimiento y aplicación - siendo esta objeto de continuos desarrollos. Sin embargo aún quedan numerosas dificultades por eliminar, tales como el rápido aumento de la viscosidad de los plastisoles de cloruro de polivinilo y de los organosoles de cloruro de polivinilo, pérdida demasiado grande entre el recocido, calidad deficiente de los revestimientos terminados o resistencia insuficiente y disminución de la adhesión bajo los efectos de reactivos calientes, acuosos y químicos.
 15. Entre los numerosos agentes adhe-
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- sivos propuestos, en parte mantenidos en secreto se han mencionado a continuación los representantes de dos clases; por una parte los monómeros que polimerizan y reticulan bajo calor, tales como los dialílatos, los acrílatos, los metacrílatos y los dimetacrílatos de etilo, por otra parte los productos de reacción de la epíclorohidrina y los bisfenoles, los bisfenol-diglicoléteres (precondensados de epóxido).
- Los agentes adhesivos se emplean
5. por ejemplo sustituyendo los reblandecedores empleados en los plastisoles de cloruro de polivinilo y organosoles de cloruro de polivinilo parcial o totalmente por los monómeros mencionados o por los productos de reacción mencionados. La cantidad de agente
 10. adhesivo empleado depende de las propiedades deseadas en los revestimientos terminados, es decir si ha de ser blando, viscoso o duro y más o menos resistente a la temperatura. Los revestimientos de los plastisoles de cloruro de polivinilo y de los organosoles
 15. de cloruro de polivinilo compuestos de esta manera - tienen muy buenas propiedades mecánicas y térmicas y son resistentes a la mayoría de los ácidos inorgánicos y numerosos ácidos orgánicos, diluídos y concentrados, bases y sales así como frente a temperaturas hasta -
 20. 150°C y breve tiempo hasta 200°C. Su adherencia, por ejemplo sobre chapa de acero, es excelente, pero disminuye cada vez más bajo los efectos de agentes químicos acuosos según aumenta la temperatura y se pierde ya al hervir brevemente en agua o lejía de lavado -
 25. sintética al 3%. También bajo un breve efecto de al
 - 30.

337 145

22 FEB



ternativamente cada vez 3 minutos en agua fría o bien caliente o lejía de lavado se presenta este fenómeno.

- Como es sabido polimerizan los -
5. productos de reacción (precondensados de epóxido) de epiclorohidrina y bifenoles gracias a los radicales epoxi que se encuentran en los extremos de las cadenas y a los radicales hidróxilo repartidos a lo largo de la cadena, bajo los efectos del calor, especialmente en presencia de catalizadores adecuados, tales como compuestos complejos de metal orgánico, complejos del trifluoruro de boro, ácidos orgánicos e inorgánicos, alcoholatos, fenolatos, etc. para formar cuerpos duros. De esta manera se pueden producir por
 10. ejemplo sobre el metal y el cristal revestimientos de buena adhesión. En la técnica se aplica la capacidad de los precondensados de epóxido poliadicionarse con numerosos compuestos llamados "endurecedores". De estos endurecedores reaccionan entre otros las
 15. aminas, las resinas de poliamida y los poliisocianatos ya en frío con endurecimiento, mientras que muchos otros, tales como las resinas fenólicas, las resinas sintéticas, las resinas de melamina y las resinas alquídicas se han de recocer a temperaturas entre 150
 20. y 220°C para lograr un endurecimiento.

- También es sabido que los productos de reacción de epiclorohidrina y los bisfenoles son fuertes aceptores de sales de ácido debido a sus radicales epóxido y que por lo tanto son excelentes
30. termoestabilizadores para el cloruro de polivinilo.

337 145



5. En combinación con complejos de estaño orgánicos son además extraordinariamente sinérgicos. Por lo tanto se puede, en distintos preparados de cloruro de polivinilo, reducir a la mitad y menos la cantidad de los costosos complejos de estaño orgánicos, que sirven como estabilizadores, mediante la adición de los precondensador de epóxido.

10. Los productos de reacción de epíclorohidrina y bisfenoles, especialmente el p,p'-dihidroxi-difenilpropano (Bisfenol A = "Dian" representan por lo tanto químicamente éteres de diepoxidodiglicido que con longitudes de cadena corta y por lo tanto peso molecular bajo, son líquidos y según aumenta la longitud de cadena y resulta más elevado el peso molecular se vuelven viscosos para finalmente 15. volverse sólidos con puntos de fusión superiores a 150°C.

20. Como termoestabilizadores se emplean hasta la fecha, como se desprende de las patentes y de la literatura, solo los precondensados de epóxido líquidos de bajo peso molecular ya que los precondensados de epóxido sólidos, de mayor peso molecular, no son solubles en los reblandecedores usuales. Los precondensados de epóxido se disuelven para esta finalidad en partes de 1 hasta 3% en peso, referido a la 25. cantidad del cloruro de polivinilo, en el reblandecedor empleado. De esta manera se obtienen preparados de cloruro de polivinilo blando hasta duro para el laminado, calandrado, extrusionado e inyección, 30. así como plastisoles de cloruro de polivinilo y orga

337 145

22 FEB. 1961

nosoles de cloruro de polivinilo para la inmersión, aplicación con brocha y rociado.

- Para las plastificaciones de cloruro de polivinilo se recomiendan en las patentes -
5. aditivos de 20 hasta 150 partes de precondensados de epóxido líquidos por 100 partes de cloruro de polivinilo. Tales cantidades de los precondensados de epóxido sólidos por el contrario no se pueden incorporar ya que los disolventes orgánicos (ésteres, cetonas,
10. éteres, alifatos clorados, aromatos y similares) con excepción de los alcoholes más elevados, atacan más o menos rápidamente el cloruro de polivinilo (esponjamiento o solución) y reducen en forma correspondiente en tiempo de estancia en los recipientes. Con los
15. alcoholes más elevados sin embargo solo se pueden obtener organosoles que contienen más del 10% del disolvente (alcohol más elevado).

- El objeto de la invención es ahora la obtención de revestimientos termicamente estables, resistentes al agua caliente, resistentes al ácido, resistentes a los alcalis y estables a las sales por ejemplo objetos metálicos, de cristal o cerámica, tales como revestimientos interiores y exteriores para máquinas de lavar, hélices, hélices de barcos, tuberías, etc. Se ha demostrado que los revestimientos de resina de epóxido son estables a los alcalis, pero no son estables a los ácidos. Los revestimientos de cloruro de polivinilo preparados de plastisoles de cloruro de polivinilo y de organosoles de cloruro de polivinilo son como es sabido de -
- 20.
- 25.
- 30.



-7 -
337 334 145

- buena resistencia a los ácidos, estables al alcalí y a las sales, y contra el agua caliente hasta su punto de reblandecimiento de aproximadamente 50 hasta 70°C. Mediante la adición de precondensados de epóxido líquidos a las masas de cloruro de polivinilo se obtienen revestimientos más resistentes al calor, pero para su endurecimiento se precisa mayor tiempo de cocción, lo que no es compatible con el cloruro de polivinilo.
- 5.
10. No era conocido como se comportarían los precondensados de epóxido sólidos al ser agregados a las masas de cloruro de polivinilo. Como los precondensados de epóxido sólidos no son solubles en los reblandecedores usuales solo se podían incorporar a los plastisoles de cloruro de polivinilo si se lograba encontrar disolventes para ellos que a temperatura ambiente no ataquen el cloruro de polivinilo ni esponjándolo ni disolviéndolo.
- 15.
20. Se ha descubierto ahora que los ésteres alilícos, los éster acrílicos, los éster metacrílicos y los diésteres del ácido metacrílico monómeros también son buenos disolventes para los precondensados de epóxido sólidos. Los plastisoles de cloruro de polivinilo, los organosoles de cloruro de polivinilo y las mezclas secas de cloruro de polivinilo que contienen tales monómeros y además como mínimo 5% en peso, referido al cloruro de polivinilo, de precondensados de epóxidos sólidos, suministran al aplicarse en la forma usual sobre acero, aluminio, cinc, cristal, cerámica, etc.
- 25.
30. y ulterior tratamiento térmico unos revestimientos -

337 145



con unas propiedades muy mejoradas a como cuando no se agrega ningún precondensado de epóxido. En especial es excelente la resistencia a la adhesión bajo los efectos de lejías de lavado sintéticas hirviendo tanto en servicio continuo durante varias horas como también bajo los efectos alternos de lejías hirviendo y agua fría (por ejemplo cada vez 100 veces alternativamente hirviendo y fría). Los precondensados de epóxido sólidos empleados según la presente invención han demostrado ser muy superiores en comparación con los precondensados de epóxido líquidos hasta ahora empleados, ya que estos últimos, como ya se ha mencionado exigen más del doble de tiempo de cocura para que se obtengan revestimientos endurecidos en su totalidad, no aglutinantes, con calidad satisfactoria.

El procedimiento, según la presente invención para la obtención de revestimientos adherentes y resistentes a la corrosión se caracteriza porque un plastisol de cloruro polivinílico, un organosol de cloruro de polivinilo o una mezcla seca de cloruro de polivinilo que contiene por lo menos un monómero polimerizable y reticulable bajo calor, por lo menos un producto de reacción sólido de epiclorohidrina y por lo menos un bisfenol y en caso dado un catalizador para el o los monómeros, en caso dado también bajo ausencia de reblandecedores monómeros o polímeros usuales en el cloruro de polivinilo, o extendedores, se aplica sobre el objeto a recubrir y se funde termicamente.

Según las propiedades deseadas de

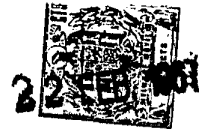
337 145



- los revestimientos se pueden ajustar los preparados de cloruro de polivinilo mediante variación de las cantidades de los distintos componentes (monómero reticulador, precondensado de epóxido, reblandecedor, 5. materiales de relleno y pigmentos, catalizadores, estabilizadores, reguladores del flujo, alquitranes, etc.). Sustituyendo los precondensados de epóxido de bajo peso molecular por cantidades iguales de precondensados de epóxido con cada vez puntos de fusión 10. más elevados y/o calentando durante más tiempo o a temperaturas más elevadas, se obtienen revestimientos cada vez más duros.

- La incorporación de los precondensados de epóxido en los preparados de cloruro de polivinilo se puede realizar en forma extraordinariamen 15. te sencilla: El precondensado de epóxido se disuelve agitando en el monómero reticulador; a la solución viscosa se agregan el o los reblandecedores, los catalizadores para la polimerización del monómero, los 20. termoestabilizadores, el cloruro de polivinilo, los materiales de relleno y los pigmentos, no estándose obligado, sin embargo, a mantener este orden. Después de un tiempo de reposo de 2 hasta 24 horas a 20 hasta 25°C (esponjamiento - penetración del reblandecedor 25. en el cloruro de polivinilo) se ajusta el plastisol a la viscosidad deseada; se puede diluir mediante la adición de por ejemplo: "Tween 20" ó "Daplastol" (Pro ductos de marca) o white spirit o butanol, se puede 30. espesar mediante adición de agentes incrementadores de tixotropia, tales como "Aerosil", "Thixine" (Pro-

337145



- ductos de marca) y similares. El plastipol se puede transformar facilmente en un organosol mediante dilución con un disolvente orgánico indiferente adecuado, tal como white spirit, "Shellsol A" (Producto de marca), etc. Para la obtención de un organosol electroestáticamente pulverizable se puede emplear un disolvente electricamente conductor, tal como butanol, alcohol diacetónico, etc. Un organosol que de películas que secan al aire se puede obtener aumentando en la receta original el contenido en cloruro de polivinilo y en caso dado en termoestabilizadores, por ejemplo duplicándole y bajo circunstancias aumentando también la cantidad de materiales de relleno o sustituyendolos por otros con un efecto tixotrópico más elevado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Revestimientos más blandos se pueden obtener como es sabido si los materiales de relleno se sustituyen total o parcialmente por polietileno finamente pulverizado, con lo cual no se perjudica la adhesión, pero sin embargo se aumenta la estabilidad a los disolventes. Mediante la adición de caucho acrilonitrilico líquido, altamente viscoso ("Hycar", producto de marca) se puede lograr un efecto similar. La dureza de los revestimientos y la resistencia al hervor en lejías de lavado alcalinas se puede aumentar más aún saturándose o bien ligandose una parte de los radicales polifuncionales del producto de reacción de epíclorohidrina y bisfenol por uno de los endurecedores conocidos que actúan por poliadición al calentar, tal como una resina alquídica,
- 20.
- 25.
- 30.

337 145



- una resina fenólica, una resina de úrea, etc. Por lo general se ligan totalmente 100 partes en peso del precondensado de epóxido mediante la adición de aproximadamente 25 partes en peso de una de las resinas endurecedoras que entran en consideración. Para que sin embargo se mantengan el efecto termoestabilizante y la formación de película por la ulterior polimerización, en caso dado bajo reticulación, no deben ser ligados totalmente los radicales epóxido e hidroxilo libres por el endurecedor de resina adicionado, de manera que por ejemplo solo se recomienda la adición de aproximadamente 10 hasta 15 partes en peso en lugar de 25 partes en peso del endurecedor por 100 partes en peso del precondensado de epóxido. Mediante la reticulación se retrotrae muy fuertemente la migración, evaporación y extracción del reblandecedor.
- 5.
- 10.
- 15.

- La composición de una mezcla seca sinterizable varia de la de un plastisol en principio solo en que el contenido en materiales de relleno se ha reducido de manera que quede garantizada una buena fluidez al gelificar y fundir. La homogenización y la gelificación del preparado no debe efectuarse en un mezclador de marcha muy rápida, debiéndose cuidar de que la temperatura aumentada por la fricción no sobrepase los 100 hasta 110°C, ya que la temperatura deberá quedar forzosamente por debajo de la temperatura de polimerización de los monómeros reticulantes agregados. Como en los plastisoles y organosoles se obtienen también en las mezclas secas según la compo
- 20.
- 25.
- 30.



sición de los preparados (contenidos en monómeros, -
 clase de los monómeros, cantidad y clase de los reblan-
 decedores, materiales de relleno, etc.) pero también
 según la temperatura de cochura y el tiempo de cochu-
 5. ra unos revestimientos más blandos o más duros y es-
 tabilidades a la temperatura más elevada.

Los plastisoles de cloruro de po-
 livihilo y los organosoles de cloruro de polivinilo
 se pueden aplicar sobre los objetos a recubrir según
 10. los procedimientos usuales mediante inmersión, rocía-
 do, aplicación con brocha, inyección, espolvoreado -
 electroestático, etc. Las mezclas secas son entre -
 otros adecuadas para la sinterización de remolino -
 espolvoreado electroestático y pulverización. La tem-
 15. peratura de gelificación o de cochura se encuentra -
 generalmente entre 170 y 250°C durante 30 hasta 10 -
 minutos o menos, La temperatura y el tiempo de cochu-
 ra son entre si inversamente proporcional y dependen
 de la dureza y del grosor deseado en el revestimien-
 20. to.

Las chapas revestidas de esta mane-
 ra se pueden soldar entre si térmicamente; asimismo
 pueden emangarse entre sí termicamente, de manera que
 no se puedan soltar, tubos así revestidos, rellinando
 el espacio de los manguitos con el plastipol empleado
 25. para el revestimiento. Los tubos o chapas revestidos
 según la presente invención con cloruro de polivinilo
 se pueden pegar termicamente, de manera que no se pue-
 dan soltar, también con resinas de epóxido de endure-
 30. cimiento en frío o en caliente, lo mismo con poliéster



res y tiocoles. **337 145**

Debido a los valores de resistencia mecánica, física y térmica tan extraordinariamente elevados y la solidez a los agentes químicos son los revestimientos producidos excelentemente adecuados como

5. protectores contra la corrosión eficaces, especialmente contra los desagües sanitarios con temperaturas - siempre distintas.

Los polvos de la mezcla seca se -

10. pueden prensar también térmicamente a placas, piezas moldeadas, etc. o extruirse o formar por inyección a tubos, perfiles, piezas moldeadas, etc. y endurecerse después térmicamente. Láminas así preparadas se pueden soldar con los revestimientos fabricados según -

15. la presente invención.

Digna de mención es la adhesión - de los revestimientos de cloruro de polivinilo fabricados según la presente invención también sobre el - cristal, la arcilla, cerámica, etc.

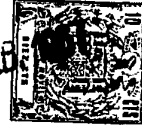
20. Como precondensados de epóxido sólidos entran por ejemplo en consideración: "Epikote 1001 hasta 1009" (Productos de marca de Shell, sólidos). Los "Epikotes" sólidos tienen temperaturas de reblandecimiento por encima de los 65°C, pesos equivalentes de epóxido medios de aproximadamente 450 hasta 4000, valores epóxido medios de aproximadamente - 0,025 hasta 0,32, valores hidroxilo de 0,34 hasta - 0,77 y pesos moleculares de aproximadamente 700 hasta aproximadamente 3800. En caso dado se pueden emplear

25. mezclas de precondensados de epóxido líquidos y sólidos.

30.

337 145

22



EJEMPLO 1

- Se prepara un plastipol disolviendo agitando 60 partes en peso de "Epikote 1001" (MG 900) de Shell en 220 partes en peso de 1,4-butandiol dimetacrilato. A la solución viscosa se agregan 200 partes en peso de dioctilftalato, 6 partes en peso de terc.butilperbenzoato al 50%, 6 partes en peso de "Estabex EN" (Producto de marca), dibutilestanoato modificado), 600 partes en peso de cloruro de polivinilo, 60 partes en peso de dióxido de titanio, 50 partes en peso de mica y 100 partes en peso de creta, en secuencia arbitraria. El plastipol dá, aplicado por inmersión, rociado, con pincel, pulverizado, espolvoreado electroestático, etc. y una cochura de por ejemplo 30 minutos a 170°C, sobre objetos de metal, cristal o cerámica un revestimiento blanco.

Si en el plastipol se suprimen los pigmentos se obtiene una película clara.

EJEMPLO 2

20. Se prepara como en el ejemplo 1 un plastipol de los siguientes componentes:

"Epikote 1007" de Shell (MG 2900)	50 partes en peso
Ftalato dialílico	200 " "
Mezcla de ftalato 610-éster C ₆ -C ₈ -C ₁₀	180 " "
"Witamol" (Producto de marca, reblandecedor)	20 " "
Cianuro azodiciclohexílico ("Genitron CHDN", producto de marca)	8 " "
"Estabex EN"	6 " "
Cloruro de polivinilo	600 " "
Hollín	1 " "
Bicarbonato de calcio-magnesio	160 " "



337145

Después de reposar durante por ejemplo 24 horas a 20 hasta 25°C se agregan 2 partes en peso de "Tween 20" (producto de marca, polioxietilensorbitanmonolaureato) como regulador del flujo y -

5. se continua como en el ejemplo 1.

Se obtienen revestimientos negros.

EJEMPLO 3

Se prepara como en el ejemplo 1 - un organosol con los siguientes componentes:

"Epikote 1004" (MG 1400)	75 partes en peso		
Etilenglicoldimetacrilato	200	"	"
Diociltftalato	100	"	"
Diociltsebacato	100	"	"
terc. butilperbenzoato	6	"	"
"Estabex EN"	7	"	"
Cloruro de polivinilo	1000	"	"
Dioxido de titanio	75	"	"
Talco	100	"	"
Espato pesado	300	"	"

10. Después de reposar por ejemplo durante 24 horas a 20 hasta 25°C se agregan 100 partes en peso de white spirit y 150, partes en peso de n-butanol para obtener así con organosol. Se continua -

15. como en el ejemplo 1 y se obtienen revestimientos blancos.

EJEMPLO 4

Se prepara un polvo de sinterización de mezcla seca de los siguientes componentes:



337 145

Cloruro de polivinilo	600 partes en peso
ftalato 610	75 " "
Dioctilftalato	75 " "
Neopentilglicoldimetacrilato	150 " "
Dioxido de titanio	60 " "
terc. butilperbenzoato (al 50%)	6 " "
"Estabex EN"	6 " "
"Epikote 1009 (MG 3800)	60 " "
"Deplastol" (Producto de marca, éster de - ácido graso, neutro, regulador del flujo)	3 " "
Creta	50 " "
Microamianto	10 " "

A menos de 100°C se mezcla en un agitador de giro no muy rápido, la mezcla seca se tamiza a un tamaño de granulado de 50 hasta 200 μ para el sinterizado de remolino o a <50 μ para el espolvoreado electroestático y el revestimiento aplicado se sinteriza a 240 hasta 280°C. Se obtienen revestimientos blancos.

N O T A

10. 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 no alteren su principio fundamental. También se hace constar que

15. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con fecha 22 de febrero de 1.966, bajo el número 2541/66, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internaciona-

337 145



les en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE REVESTIMIENTOS ADHERENTES Y RESISTENTES A LA CORROSION"; caracterizándose por lo -

5. siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de revestimientos adherentes y resistentes a la corrosión, caracterizado porque un plastisol de cloruro de polivinilo, un organosol de cloruro de polivinilo o una mezcla seca de cloruro de polivinilo, -

15. que contiene por lo menos un monómero polimerizable y reticulable bajo calor, tal como un dialílate en -

20. conexión con un catalizador peróxido o azo, un dia-
crilato o un dimetacrílate de un alcohol por lo menos bivalente, por lo menos un producto de reacción sólido de epiclorohidrina y por lo menos un bisfenol con un valor epoxi medio de aproximadamente 0,025 hasta 0,32, un valor hidroxilo de 0,34 hasta 0,77 y un peso molecular de aproximadamente 700 hasta aproximadamente 3800, y en caso dado un catalizador para él o los monómeros, en caso dado también bajo ausencia de reblandecedores monómeros o polímeros usuales en el cloruro de polivinilo, o extendedores, se aplica -

25. sobre el objeto a recubrir y se funde térmicamente.

30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea como -
mínimo un 5% en peso, por ejemplo 5 hasta 20% en peso de un producto de reacción sólido de epiclorohidrina y por lo menos un bisfenol, referido al cloru-



337 145 22

ro de polivinilo.

3ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento se recuece durante 10 hasta 30 minutos a 250 hasta 170°C.

4ª.- Procedimiento para la obtención de revestimientos adherentes y resistentes a la corrosión; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

22 FEB. 1961

ARFA RÖHRENWERKE, A.G.,

J. GOMEZ AREBO Y CAÑADA
p. F. Hernández Ruiz

