

426422

21 MAYO 1974

P.- 57.415

Case No.R 57083

Int. Cl.: E09D // H01F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de USS ENGINEERS AND CONSULTANTS, INC.

entidad norteamericana

establecida en 600 Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania,  
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION UTIL PARA  
FORMAR RECUBRIMIENTOS"

(Clase Internacional C09d, H01b).

En la fabricación de acero eléctrico de grano orientado para uso en núcleos magnéticos de transformadores o motores que requieren las mejores propiedades magnéticas posibles, usualmente se aplica un recubrimiento inorgánico tal como "Disco de núcleo 5" en la operación final de tratamiento. Este acero de grano orientado tiene ya un recubrimiento de óxido derivado del óxido de magnesio aplicado durante el tratamiento del acero para su protección durante el recocido, y de su combinación con óxidos de hierro y de silicio del metal. La función del recubrimiento inorgánico "Disco de núcleo 5" es mejorar el aislamiento eléctrico y cubrir la chapa más uniformemente con un recubrimiento más adherente y más denso que el de los óxidos naturales. Una composición usual de recubrimiento es una suspensión de ácido fosfórico y alúmina, o fosfato de aluminio, y cargas inertes tales como mica, que se aplica en forma de recubrimiento delgado y se calienta en estufa para secarla y que reaccione con los óxidos originales. Este recubrimiento debe conservar sus propiedades de aislamiento después de un recocido para relajar las tensiones de hasta 845°C, aplicado por el fabricanete después de cortar en tiras, punzonar, cizallar o enrollar las chapas de acero. En ocasiones, los aceros eléctricos no orientados se someten a recocido para relajar las tensiones, o se calientan

de otro modo por el fabricante, y por lo tanto han requerido un recubrimiento inorgánico aislante. Sin embargo, la mayoría de los aceros no orientados para usos eléctricos no requieren un recocido para relajar tensiones, y usualmente se recubren con un barniz orgánico (tal como uno de tipo de fenol-formaldehido, llamado "disco de núcleo 3", o uno de tipo asfáltico llamado "disco de núcleo 1") con fines de aislamiento, lubricación, o protección contra la corrosión.

10 Algunas desventajas de los diversos recubrimientos de la técnica anterior son que (1) en algunos de ellos se emplean disolventes orgánicos, que son relativamente difíciles de manejar y crean un problema de contaminación, (2) crean adherencia durante la operación de recocido, (3) los recubrimientos inorgánicos, son en general, altamente ácidos, corrosivos e inestables durante su almacenamiento, (4) tienen adherencia y cohesión deficientes, lo que causa el desconchamiento o desintegración en polvo del recubrimiento, y (5) provocan efectos abrasivos en los troqueles, los punzones o cizallas, y (6) usualmente tienen que elegirse para un trabajo específico.

20 Aunque se han empleado ciertos silicatos de amonio cuaternario para preparar recubrimientos de ciertos tipos, y se han empleado algunos copolímeros de etileno para recubrir los diversos sustratos, no ha habido razón

alguna para combinarlos del modo que se propone en la invención para conseguir un recubrimiento aislante eléctrico, protector y lubricante.

5 Puede hacerse que los recubrimientos aplicados a partir de las composiciones que se han desarrollado en la invención satisfagan los requerimientos de recubrimientos para acero de usos eléctricos, y tengan ciertas ventajas sustanciales con respecto a algunos de los materiales que actualmente se usan.

10 a) Están basados en agua, y por lo tanto no tienen los problemas de inflamabilidad y de contaminación de los barnices basados en disolventes orgánicos.

15 b) Los componentes orgánicos e inorgánicos de estas composiciones pueden dosificarse para dar recubrimientos con el poder lubricante, la tenacidad y la adhesión de las resinas orgánicas, combinadas con la aptitud para dejar un recubrimiento residual satisfactorio de alto contenido de silicato con buenas propiedades de aislamiento, una vez que la mayoría de los componentes orgánicos se han eliminado por combustión durante un recocido.

20 c) El manejo de estas composiciones es más conveniente que el de los recubrimientos inorgánicos usuales aplicados en forma de suspensiones altamente ácidas, que son corrosivas e inestables durante su almacenamiento.

25 Estas nuevas composiciones pueden ser de alta viscosidad

con alto contenido de sólidos, y aplicarse fácilmente en forma de recubrimientos delgados por métodos convencionales, tales como cilindros, cuchillas rascadoras, pulverizaciones o inmersiones.

5

d) El hecho de que una sólo composición del nuevo material de la invención pueda aplicarse a acero de usos eléctricos de cualquier tipo, sustituyendo o bien al recubrimiento usual de tipo orgánico (Disco de núcleo 3) o al de tipo inorgánico (Disco de núcleo 5), simplifica el manejo y las instalaciones de producción requeridas.

10

Las composiciones de recubrimiento de la invención constan de disoluciones acuosas de silicatos de amonio orgánico, tales como silicato de tetraetanol o metiltrietanol amonio (Quram 4D ó 220, fabricado por la Philadelphia Quartz Co.), mezclados con resinas orgánicas, preferiblemente en forma de dispersiones o disoluciones, tales como disoluciones de copolímeros de etileno-ácido acrílico (por ej. las dispersiones de amoniaco EAA 9300 ó 9500 de la Union Carbide Corp.), o dispersiones de copolímeros o terpolímeros de etileno, o ionómeros (por ej. las dispersiones de Elvax D de la E.I. DuPont de Nemours Co.). Los silicatos de amonio orgánicos que se emplean en la invención difieren de los silicatos alcalinos inorgánicos ordinarios en que el catión de amonio cuaternario es volátil, y puede eliminarse por calentamiento a tempe-

15

20

25

raturas moderadas, dejando esencialmente un residuo de sílice.

Los silicatos de amonio cuaternario orgánicos empleados se describen en general en las Patentes de los EE.UU. Nos. 2.689.245, 3.239.521, 3.239.549 y 3.248.237, y preferiblemente son de la fórmula general  $WM_2O.X(N_nR_p)_2O.Y SiO_2.Z H_2O$ , donde W es un número de 0 a 1, X es un número de 0,33 a 1,5, Y es un número de 2 a 10, Z es un número de 1 a 20, M es un metal alcalino, R es un radical orgánico que forma una base NR seleccionado de grupos alcohilo, alcanol y heterocíclicos, seleccionado cada uno de ellos independientemente, y que tienen de 1 a 20 átomos de carbono,  $\underline{n}$  es un número entero de 1 a 10, y  $\underline{p}$  es al menos 4.

Son ejemplos típicos de estos materiales los silicatos de metil-trietanol o tetraetanol-amonio ("Quram" de la Philadelphia Quartz Company). Estos están disponibles en el comercio en forma de disoluciones acuosas de baja viscosidad, con proporciones molares de  $SiO_2$ /catión orgánico de 0,5 a 22,5 con un peso de sílice de hasta el 45 por ciento. También están disponibles en forma de polvos secos de proporción molar de 7,5 y superior, con hasta 70 por ciento de sílice. El polvo seco tendría que disolverse en agua para su empleo en la composición de la invención; generalmente es más conveniente usar una

disolución acuosa tal como el "Quram 220" con una proporción molar de  $\text{SiO}_2$ /catión orgánico de 12,5.

5 Se ha encontrado en la invención que es posible usar una disolución separada de silicato de metal alcalino (tal como silicato de sodio con proporciones de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 1,60 a 3,75) en lugar de hasta el 75 por ciento del silicato original de amonio orgánico de la fórmula general anterior. Dicho de otro modo, la composición de la invención puede comprender silicato soluble de metal alcalino en una cantidad de hasta aproximadamente tres veces la cantidad de silicato de amonio cuaternario.

10

Los copolímeros y terpolímeros e ionómeros de etileno, son termoplásticos que tienen muchas de las propiedades del polietileno, pero que a causa de los grupos carboxilo e hidroxilo existentes sobre sus cadenas, tienen una excelente adhesión a las superficies metálicas, y pueden hacerse reaccionar o reticularse en ciertas condiciones. La expresión "ionómero", tal como se emplea en toda la Memoria, quiere decir un copolímero de etileno y un monómero, tal como ácido acrílico, metacrílico o crotónico en forma de sal, y que puede reticularse por medio de enlaces iónicos. La expresión polímero "neutralizado" o parcialmente neutralizado, de etileno y monómero que contiene ácido carboxílico, pretende incluir

15

20

25

tales ionómeros. Los copolímeros preferidos de etileno-ácido acrílico son aquellos con elevado contenido de ácido (por ej. de 18 a 24 por ciento), tales como los EAA 9300 ó EAA 9500 de la Union Carbide Corporation, que pueden disolverse en forma de disoluciones o dispersiones flúidas, jabonosas, por calentamiento con hidróxido de amonio u otro álcali. Para estos recubrimientos se prefiere la neutralización con álcalis volátiles, tales como amoníaco acuoso o aminas, porque los álcalis volátiles pueden eliminarse por calentamiento, dejando un recubrimiento de la resina original insoluble en agua. Estas dispersiones de copolímeros para uso en la composición de la invención se preparan colocando la resina de copolímero en un recipiente cerrado, preferiblemente con una cantidad de amoníaco acuoso mayor de la estequiométrica, y calentando a 90°C a 130°C con agitación hasta que se disuelve.

Las composiciones preferidas de la invención se preparan preferiblemente formando una disolución o dispersión de un silicato de amonio cuaternario en una disolución o dispersión previamente formada de un copolímero de etileno y un monómero que contiene ácido carboxílico, en el que la porción de etileno comprende aproximadamente el 60 a 90 por ciento en peso, estando el polímero de etileno en una disolución de un álcali volátil.

La totalidad o parte de las disoluciones de copolímero de etileno-ácido acrílico en álcalis volátiles puede sustituirse por dispersiones acuosas de otros copolímeros, terpolímeros o ionómeros de etileno con otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (tales como ácidos metacrílico o crotónico) o sus ésteres, o con ésteres etilénicamente insaturados, tales como acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo que se usan en la invención tienen de 60 a 90 por ciento en peso de etileno, y están disponibles en forma de dispersiones coloidales con 42 a 50 por ciento de sólidos totales; sin embargo, puede usarse cualquier concentración conveniente. Son ejemplos típicos de estas dispersiones de resinas las dispersiones de Elvax D de la E.I. DuPont de Nemours, Inc. Como estas resinas son usualmente no solubles en álcalis, sus dispersiones se preparan generalmente por polimerización en emulsión y se estabilizan por medio de tensioactivos. Estas dispersiones de resina pueden aportar estabilidad y bajo coste a la composición de la invención, pero en general se prefiere conservar una parte sustancial de dispersión de copolímero de etileno-ácido acrílico, porque parece que se reticulan mejor y alcanzan mejores propiedades a altas temperaturas en los recubrimientos hechos con las composiciones de la invención, y también ayudan a la dispersión de aditivos

minoritarios, tales como cargas o aceites.

Otros aditivos a la composición de la invención pueden comprender aminos estabilizantes, tales como monoetanolamina o morfolina, que son efectivas para estabilizar las dispersiones mixtas evitando la gelificación. Las composiciones de la invención son medios excelentes para la suspensión de cargas, tales como arcillas, talco o mica, que pueden ser deseables para mejorar las propiedades o reducir el coste del recubrimiento. Pueden añadirse pigmentos tales como óxido de hierro o de titanio para dar color u opacidad. Pueden añadirse tensioactivos para dar mejor humectación o dispersión, o para evitar la formación de espuma. En el compuesto pueden emulsionarse lubricantes, tales como aceites, para mejorar la lubricidad o la resistencia al desgaste y a la abrasión de los recubrimientos. Pueden añadirse espesantes para controlar la viscosidad de la dispersión. También pueden añadirse otras resinas o materiales que forman resinas, tales como diacetona-acrilamida o hexametoximetil-melamina o fenol-formaldehído, para ayudar a la reticulación de los polímeros de etileno.

Se ha encontrado en la invención que es posible mezclar estas dispersiones y disoluciones de polímeros de etileno con las disoluciones de silicato de amonio orgánico, para dar una mezcla flúida que puede aplicarse

en forma de película delgada a varios sustratos, y después secarse para dar recubrimientos adherentes tenaces y lisos. Pueden prepararse en relaciones en peso de  $\text{SiO}_2$  (procedente del silicato de amonio cuaternario) a polímero de desde aproximadamente 20:1 a 1:20, pero preferiblemente se preparan y se usan en proporciones en peso de desde aproximadamente 1:1 a 10:1 de  $\text{SiO}_2$  a polímero.

El calentamiento en estufa a  $150^\circ\text{C}$  durante varios minutos, o incluso hasta aproximadamente  $400^\circ\text{C}$  durante unos pocos segundos da resultados satisfactorios en el secado. Los recubrimientos hechos con estas composiciones son excelentes como recubrimientos aislantes eléctricos, particularmente cuando se aplican a chapas de acero de uso eléctrico para núcleos magnéticos en espesores de recubrimiento de aproximadamente 1 a 5 micras. La fase orgánica del recubrimiento reduce el poder abrasivo del recubrimiento y da más tenacidad o flexibilidad que los recubrimientos inorgánicos usuales para acero de usos eléctricos. Cuando estos aceros eléctricos recubiertos se recocieron a temperaturas de hasta  $843^\circ\text{C}$ , la mayoría de los componentes orgánicos se eliminaron por combustión, dejando un recubrimiento fuertemente adherente de esencialmente sílice, oscurecida con algo de material carbonoso residual. El recubrimiento recocado conservaba

excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, y no hubo ninguna cementación ni otro efecto perjudicial sobre el acero de uso eléctrico.

5 Estas composiciones pueden emplearse también como recubrimientos sobre sustratos y otros metales en los que sería deseable su resistencia al calor (en comparación con la mayoría de los recubrimientos de resinas), tenacidad, adhesión, poder lubricante y carencia de poder abrasivo (en comparación con los recubrimientos puramente inorgánicos) o resistencia química, resistencia 10 al desgaste y protección contra la corrosión. Como recubrimientos o materiales de impregnación para papel, madera y otros materiales porosos, pueden dar resistencia a la humedad, a los aceites, y al calor, o aumentar la resistencia mecánica o al desgaste del material. Por su excelente resistencia eléctrica y al calor, su adhesión y su tenacidad, son útiles como recubrimientos para alambres.

15 En la Tabla I se dan ejemplos de fórmulas que se han encontrado satisfactorias en la invención, tal como se indica en los ejemplos que siguen.

25

Tabla I

Fórmulas típicas de composiciones de recubrimiento (partes en peso)

<u>Resina</u>	<u>Ejemplo nº.</u>					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Disolución en amoníaco de copolímero de etileno-ácido acrílico, disolución al 22% (*)	100	100	--	--	100	100
Dispersión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (**)	--	--	100	--	--	--
Dispersión de ionómero de etileno (***)	--	--	--	100	52	60
<u>Silicato</u>						
Disolución de silicato de metil-trietanol amonio (Quram 220) (***)	100	200	100	300	272	200
Silicato de sodio (N-silicato (***))	--	--	--	--	--	67
<u>Aditivos varios</u>						
Monoetanolamina	2-4	--	0	0-2	8	5,6
Morfolina	--	2-4	--	--	--	--
Carga de caolín	--	--	--	--	--	110
Lubricante (aceite mineral o grasa)	--	--	--	--	--	14
Tensioactivos	--	--	--	--	--	0,78

\* EAA 9300 ó EAA 9500 (Union Carbide Corporation)

\*\* Dispersión de copolímero Elvax 1112 o dispersiones de ionómero Elvax D1249 o D1271 (E. I. Du Pont de Nemours, Inc.). Estos ionómeros son copolímeros de etileno/ácido metacrílico parcialmente neutralizados.

\*\*\* N-Silicato (Philadelphia Quartz Company)

## Ejemplos 1 y 2

En los Ejemplos 1 y 2, un copolímero de etileno-ácido acrílico (derivado aproximadamente en un 20% de ácido acrílico), como única resina orgánica, se mezcló, en forma de disolución de 22% de sólidos de resina en amoníaco acuoso, con disoluciones de silicato de amonio orgánico en las diferentes proporciones mostradas en la tabla. Se comprobó que la adición de monoetanolamina como estabilizante a la dispersión de etileno-ácido acrílico, antes de mezclarla con el silicato, era útil para evitar la gelificación. Se comprobó que la morfolina era efectiva para impedir la gelificación en el Ejemplo 2 (pero daba una viscosidad superior), pero la gelificación tuvo lugar rápidamente en el Ejemplo 1, de más alto contenido de componente orgánico y menor de silicato.

La estabilidad de la mezcla está limitada también por las proporciones de resina de etileno-ácido acrílico con relación al silicato. El Ejemplo 2, de alto contenido de silicato, era estable durante varios meses, mientras que el Ejemplo 1 aumentó tanto de viscosidad que hubiera sido insatisfactorio para su uso sin dilución en aproximadamente dos semanas. Con mayores proporciones de EAA la gelificación tenía lugar rápidamente. Los copolímeros de EAA de más alto índice de fluidez en estado fundido eran

más estables en estos ejemplos que los copolímeros de EAA de bajo índice de fluidez.

5 Los recubrimientos de los ejemplos 1 y 2, aplicados como recubrimiento por medio de cilindros sobre aceros de uso eléctrico orientados y no orientados, se calentaron en estufa a 300°C durante uno a cinco minutos, dando espesores de película seca de aproximadamente uno a 2,5 micras. Los recubrimientos del Ejemplo 1 eran más lisos y gruesos que los del Ejemplo 2. Cuando un acero orientado recubierto fué recocido para relajar las tensiones a aproximadamente 800 a 850°C en una atmósfera reductora, los recubrimientos del Ejemplo eran brillantes, negros y muy adherentes, mientras que los recubrimientos del Ejemplo 2 eran más mates, grises y algo menos adherentes. Ninguno de estos recubrimientos tuvo efecto perjudicial alguno sobre las propiedades magnéticas, según el ensayo Epstein (ASTM A343), y el aislamiento de estas películas muy delgadas era bueno, antes y después del recocido, según el ensayo de Franklin (ASTM A344).

10

15

20

#### Ejemplos 3 y 4

En estos ejemplos, las dispersiones de copolímeros de etileno-acetato de vinilo o ionómeros se mezclaron con el silicato de amonio cuaternario. Se observó que las mezclas eran muy estables en un amplio intervalo

25

de proporciones. No fué necesario añadir monoetanolamina ni otra amina como agente estabilizante, como ocurrió con los copolímeros de etileno-ácido acrílico. Estos compuestos se aplicaron a acero de uso eléctrico del mismo modo que los de los Ejemplos 1 y 2, y se comprobó que los recubrimientos tenían propiedades equivalentes.

#### Ejemplo 5

Esta composición contenía copolímeros de etileno-ácido acrílico y dispersiones de ionómero de etileno mezcladas con el silicato de amonio cuaternario orgánico. Esta fórmula se prefirió a los ejemplos anteriores porque era más estable y daba recubrimientos lisos, uniformes, adherentes y resistentes a la abrasión, con excelentes propiedades de aislamiento. Se aplicó a aceros de uso eléctrico por recubrimiento en cilindros, en una concentración de aproximadamente 38 a 40 por ciento de sólidos, y se calentó de 1 a 3 minutos en una estufa a 300°C, o 30 segundos a aproximadamente 400°C, dando recubrimientos lisos adherentes con excelente aislamiento eléctrico, como puede verse en los datos que siguen. Cuando estas chapas de acero recubiertas se recocieron a aproximadamente 845°C, quedó un recubrimiento liso, oscuro y adherente con excelentes propiedades de aislamiento (0,00 a 0,10 amperios según el ensayo de Franklin, ASTM A 344.68, a

150°C y 21 kg/cm<sup>2</sup>).

Ejemplo 6

5                    En este ejemplo, se substituyó una parte del silicato de amonio orgánico por silicato de sodio, y se añadió una carga de caolín para reducir el coste de la composición. Se encontró que era deseable emulsionar una pequeña cantidad de aceite o grasa lubricante en la composición para aumentar la resistencia del recubrimiento a la abrasión o al desgaste cuando se rozaban unas con otras las chapas de acero. Al ser aplicados y calentados en estufa como en el Ejemplo 5, los resultados del recubrimiento fueron similares, salvo en que eran menos brillantes.

10

15                    En la invención no se pretende limitarse a las ilustraciones y ejemplos específicos anteriores de la invención. Puede ponerse en práctica de otros diversos modos sin apartarse del objeto de las reivindicaciones siguientes.

20                    Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 11 de Mayo de 1973, con el nº 359.372, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

## REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1<sup>a</sup>.- Un método de preparar una composición útil para formar recubrimientos, que comprende formar una disolución o dispersión de un silicato de amonio cuaternario en una disolución o dispersión, previamente formada, de un copolímero de etileno y un monómero que contiene ácido carboxílico, en el que la porción de etileno comprende aproximadamente 60 a 90 por ciento en peso, estando dicho polímero de etileno en una disolución de un álcali volátil.

15 2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el álcali volátil es hidróxido de amonio.

20 3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que la composición se forma a) disolviendo un copolímero de etileno y ácido acrílico en una disolución acuosa de álcali volátil a una temperatura de desde aproximadamente 90° C a aproximadamente 130° C, y b) mezclando con la disolución así formada una disolución de silicato de amonio cuaternario, para producir una composición con una proporción en peso de

25

SiO<sub>2</sub>, derivado del silicato de amonio cuaternario, a sólidos de copolímero de etileno, de desde 1:20 a 20:1.

4<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 3<sup>a</sup>, en el que la disolución de álcali volátil es amoníaco acuoso.

5 5<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 3<sup>a</sup>, en el que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno y desde aproximadamente 10% a 30% de ácido acrílico.

10 6<sup>a</sup>.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, que incluye la operación adicional de aplicar la composición como recubrimiento a un sustrato metálico y secar dicho recubrimiento.

7<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 6<sup>a</sup>, en el que el recubrimiento seco tiene un espesor de aproximadamente 1 a 5 micras.

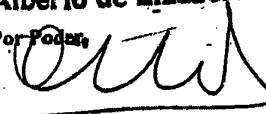
15 8<sup>a</sup>.- Un método de preparar una composición útil para formar recubrimientos.

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

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

Madrid, 30. ABR. 1976

P.A.

Alberto de   
Por Poder,

25