



26 MAYO 1978

ES

11

21

22

NUMERO 464402 AT

FECHA DE PRESENTACION

23-11-77

Concedida al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

20 JUL. 1978

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76/36.147 77/10493		32 FECHA 24-11-76 31-3-77	33 PAIS Francia "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F C09D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DISPERSIONES ACUCASAS DE POLI(BUTIRAL VINILICO)".			
71 SOLICITANTE (S) RHONE-POULENC INDUSTRIES. (R-2417)			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8ème, Francia.			
72 INVENTOR (ES) Jean-Marie POUCHOL			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.131)			

La presente invención tiene por objeto dispersiones acuosas de poli(butirales vinílicos) destinados en especial al revestimiento de superficies metálicas.

Los poli(acetales vinílicos) tienen propiedades interesantes cuando se les utiliza como revestimientos; pero era necesario hasta ahora emplearles en solución en disolventes orgánicos.

Han sido descritos diversos procedimientos que permiten la obtención de dispersiones acuosas de poli(acetales vinílicos). Así, la Patente Francesa 1.220.859 describe la obtención de dispersiones de poli(acetales vinílicos) realizando en una sola operación la acetilación del poli(alcohol vinílico) y la dispersión del acetal formado. Se opera a temperaturas comprendidas entre 70 y 80°C en presencia de catalizadores ácidos que son sulfonatos de alcohilarilo que contienen un grupo alcohílico superior o el ácido fenilcogásínico o el ácido fenilsinarolsulfónico.

Se han encontrado dispersiones acuosas de poli(butirales vinílicos) de granulometría comprendida entre 0,01 y 5 μ y no contienen plastificante, caracterizadas porque la butiralización de la solución acuosa de poli(alcohol vinílico) y la dispersión del butiral obtenido se efectúan simultáneamente a una temperatura inferior a 30°C y en presencia de ácido fosfórico como catalizador de condensación y porque el agente de butiralización es una mezcla de butanal y de un ácido α -aldehídico en una proporción en peso comprendida entre 99/1 y 80/20, y, de preferencia, comprendida entre 95/5 y 85/15.

Se utilizan ventajosamente soluciones acuosas de poli(alcoholes vinílicos) que tienen un extracto seco com

prendido entre 5 y 25%, y de preferencia, entre 10 y 20%.

Los poli(alcoholes vinílicos) empleados tienen un índice de éster inferior a 50, o sea un grado de hidrólisis superior a 96% por molécula. Su viscosidad es pequeña en general, del orden de 4 a 20 centipoises en solución al 4% en agua a 20°C.

Como aldehído necesario para la butiralización se utiliza el butanal en mezcla con un ácido aldehídico. Los ácidos α -aldehídicos conducen a buenos resultados y de preferencia se escoge el ácido glioxílico.

La proporción molar entre esta mezcla y el poli(alcohol vinílico) varía generalmente entre 0,7 y 1 según la composición del producto final buscado. El ácido fosfórico conviene muy bien como catalizador ácido de condensación. Se utiliza habitualmente en cantidades tales que el pH del medio reaccionante, solución de poli(alcohol vinílico), aldehído, ácido α -aldehídico y agente tensioactivo, es inferior o igual a 2 y de preferencia es del orden de 1,1 a 1,5.

Se ha comprobado que el empleo de ácido aldehídico permite disminuir la cantidad necesaria de ácido fosfórico para obtener este pH.

Como agente tensioactivo se utilizan productos aniónicos usuales del comercio tales como las sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga, saturados o no, los sulfonatos de alcoholarilo o los alcoholisulfatos alcalinos. Se emplean cantidades importantes de agente tensioactivo, habitualmente de 4 a 6% en peso con respecto al polímero final.

Se opera según el procedimiento siguiente:

Se introduce en una solución acuosa de poli(al-

cohol vinílico) bajo fuerte agitación, el agente tensioactivo, después la mezcla de aldehidos, y después el catalizador; la mezcla reaccionante se mantiene a temperatura ambiente, 20 a 22°C, mediante cualquier dispositivo de enfriamiento durante un periodo de tiempo de 1 a 2 horas.

Se puede al final de la reacción dejar subir la temperatura hasta unos 30°C para terminar más rápidamente la butiralización.

Desde el comienzo de la reacción de butiralización, se asiste a un cambio de aspecto del medio reaccionante, la solución limpia y fluida aumenta de viscosidad haciéndose opaca y después vuelve a hacerse fluida y blanca. Es entonces cuando se forma la dispersión; el tamaño de las partículas dependen de la velocidad de agitación y de la cantidad de agente tensioactivo.

Las dispersiones obtenidas tienen un extracto seco del orden de 10 a 20%. Pueden ser concentradas por eliminación de agua a temperatura ambiente por procedimientos conocidos, hasta alcanzar extractos secos de 35 a 45%.

Estas dispersiones son homogéneas y estables e igualmente en caso de neutralización a pH de 8 a 9. Forman películas a temperaturas del orden de 40 a 50°C pero pueden hacerse formadoras de películas a temperatura ambiente por adición de plastificantes o agentes de coalescencia utilizados habitualmente para los polímeros vinílicos.

La granulometría de las partículas de poli(butiral vinílico) es muy fina. Varía de 0,01 a 5 μ para los aglomerados de partículas. El tamaño medio está comprendido entre 0,05 y 1 μ .

El poli(butiral vinílico) obtenido posee un con-

tenido en grupos de poli(alcohol vinílico) comprendido entre 10 y 30% y más generalmente entre 12 y 25%. El contenido en grupos de poli(acetato de vinilo) está comprendido entre 1 y 3%.

El peso molecular medio está comprendido entre 30.000 y 150.000.

Las dispersiones según la invención son estables durante el almacenamiento, no decantando. Pueden servir de base para composiciones más complejas que comprenden, por ejemplo, resinas reticulables, cargas y toda clase de coadyuvantes. Aplicadas sobre diversos soportes y secadas a una temperatura superior a 40°C, conducen a capas resistentes, homogéneas y que tienen una buena resistencia a la rotura.

El empleo de ácido α -aldehídico permite aumentar la adherencia sobre soportes metálicos, en particular después de tratamiento húmedo. Se ha comprobado además que la temperatura de formación de películas de la dispersión ha descendido de manera sensible.

EJEMPLO 1.

Se carga en un reactor de 6.000 cm³ provisto de agitador de tipo ancla que gira a 300 rpm:

- 4.500 cm³ de una solución acuosa al 10% de un poli(alcohol vinílico) que responde a las características siguientes:

Viscosidad de la solución acuosa al 4%(20°C)

4 centipoises

Índice de éster : 20

- 36,1 g de un agente emulsionante de carácter

aniónico del tipo laurilsulfato de sodio, o sea 5% del polímero acabado.

Con agitación se añaden en algunos minutos :

- 302,5 cm³ de aldehído butírico que valora 94,5% de aldehído; después de homogeneizar el pH de la mezcla es de 5,6.

Se añaden 27,2 g de ácido glioxílico y después 10 cm³ de ácido fosfórico de 75%; la mezcla se encuentra entonces a un pH de 1,2.

Durante 1 hora se mantiene el baño maría en 20°, la temperatura de la mezcla oscila entre 20 y 23°C sin aporte de calorías, siendo la reacción exotérmica. Se aprecia durante esta primera hora y más precisamente entre los tiempos 15 y 30 minutos, un cambio del aspecto de la mezcla. Esto se traduce en un aumento y después en una disminución de la viscosidad. Es en este intervalo de tiempo cuando se forma la dispersión y cuando las partículas toman su tamaño definitivo.

Se termina la butiralización calentando la emulsión obtenida a 30° durante 2 horas. Se enfría a 25°.

La dispersión obtenida tiene las características siguientes:

- pH 1,2
- proporción de butanal residual . 0,2% (permanece estable durante el tiempo)
- extracto seco 15%.
- viscosidad BROOKFIELD a 23° a 50 rpm, aproximadamente 15 centipoises.
- dimensión de las partículas 0,1 a 1 μ.

El polímero, en cuanto a él, responde a las características siguientes:

- viscosidad en centipoises de la solución de polímero en alcohol etílico, 95°GL a 20° 10 centipoises.
- % en peso de grupos poli(alcohol vinílico), aproximadamente 18,5

La dispersión se aplica sobre una placa de acero. Se depositan cuatro capas sucesivas colocando las placas de acero en una centrifugadora con la dispersión y secando 3 minutos a 140° cada capa. Se obtiene un recubrimiento final de 20 μ aproximadamente, sumamente adherente en el ensayo de raspado con peine (norma NF T 30.038) y de buena flexibilidad en el ensayo de abolladura exterior Erichsen (norma NF T 30.019).

Este recubrimiento resiste más de 300 h al ensayo de resistencia a la niebla salina (norma NF X 41.002) sin aparición de herrumbre. Además conserva una adherencia excelente sobre el soporte.

La temperatura de formación de película ha descendido a 45°C.

EJEMPLO 2.

Se cargan en un reactor de 6.000 cm³ provisto de agitador de tipo ancla que gira a 300 rpm:

- 4.500 cm³ de una solución acuosa al 10% de un poli(alcohol vinílico) que responde a las características siguientes:

Viscosidad de la solución acuosa al 4%
(20°) 4 centipoises

Índice de éster : 20

- 43,70 g de un agente emulsionante de carácter aniónico del tipo de laurilsulfato de sodio, o sea 6% del polímero acabado.

Con agitación se añaden en algunos minutos:

- 336 cm³ de aldehído butírico que valora 94,5 % de aldehído; después de homogeneización el pH de la mezcla es de 5,6.

Se añaden:

- 20 cm³ de ácido fosfórico al 75%,

la mezcla tiene entonces un pH de 1,2.

Durante 1 hora, estando el baño maría mantenido en 20°, la temperatura de la mezcla oscila entre 20 y 23° sin aporte de calorías, siendo la reacción exotérmica. Se aprecia durante esta primera hora y más precisamente entre los tiempos de 15 y 30 minutos, un cambio de aspecto de la mezcla. Esto se traduce en un aumento y después en una disminución de la viscosidad. Es en este intervalo de tiempo cuando se forma la dispersión y cuando las partículas toman su tamaño definitivo.

Se termina la butiralización calentando la emulsión obtenida a 30° durante 2 horas. Se enfría a 25°.

La dispersión obtenida tiene las características siguientes:

- pH 1-2
- proporción de butanal residual 0,2% (queda estable durante el tiempo)
- extracto seco 15%
- viscosidad BROOKFIELD.. 23° a 50 rpm: 10 a 20 centipoises

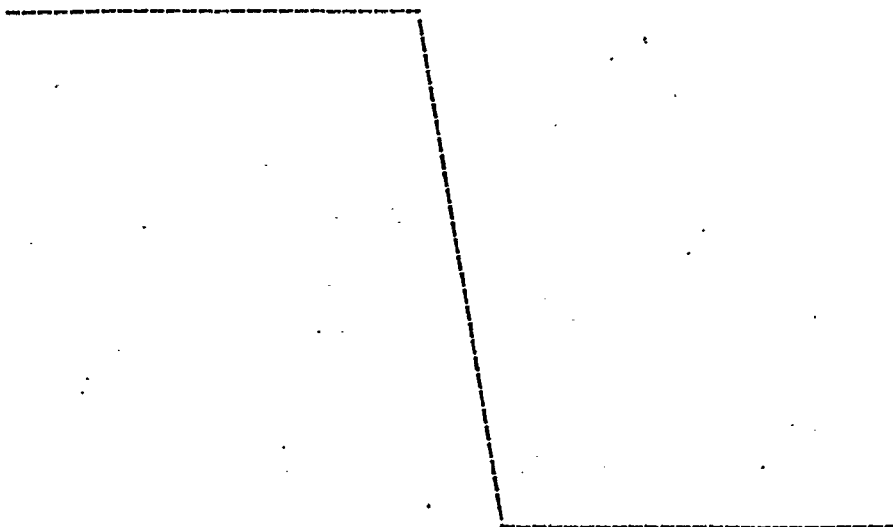
- dimensión de las partículas .. 0,1 a 1 μ .

El polímero en cuanto a él mismo responde a las características siguientes:

- viscosidad en centipoises de la solución de polímero en alcohol etílico, 95°GL a 20° ... 9,5 a 10,5
- % en peso de los grupos de poli (alcohol vinílico) 17,5 a 20,5

La dispersión se aplica sobre placas de acero. Se depositan cuatro capas sucesivas colocando las placas de acero en una centrifugadora con la dispersión y secando 3 minutos a 140° cada capa. Se obtiene un recubrimiento final de 20 μ aproximadamente, sumamente adherente en el ensayo de raspado con peine (norma NF T 30.038) y de buena flexibilidad en el ensayo de abolladura exterior Erichsen (norma NF T 30.019).

Este recubrimiento resiste más de 300 h en el ensayo de resistencia a la niebla salina (norma NF X 41.002) sin aparición de herrumbre.



REIVINDICACIONES

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:


1ª. Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de poli(butiral vinílico) de granulometría comprendida entre 0,01 y 5 μ y que no contiene plastificante, caracterizado porque la butiralización de una solución de poli(alcohol vinílico) y la dispersión del butiral obtenido son efectuadas simultáneamente a una temperatura inferior o igual a 30°C y en presencia de ácido fosfórico como catalizador de condensación y porque el agente de butiralización es una mezcla de butanal y de un ácido α -aldehídico, en una proporción en peso comprendida entre 99/1 y 80/20, y comprendida, de preferencia, entre 95/5 y 85/15.

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido α -aldehídico es el ácido glioxílico.

3ª. Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de poli(butiral vinílico).

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a má

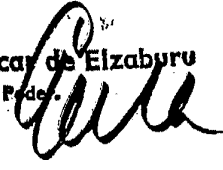


quina por una sola cara.

Madrid, 23. NOV. 1977

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Fede.



EBL.

