

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(Case R-2464)

PATENTE DE INVENCION

469019	ES	A1
FECHA DE PRESENTACION		
21-4-78		

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77/12 162	22 Abril 1.977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGLUTINANTE PARA BARNICES Y PINTURAS DESTINADO ESPECIALMENTE AL REVESTIMIENTO DE METALES FERRICOS"

71 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne 75 PARIS 8ème (Francia)

72 INVENTOR (ES)

Jean-Marie POUCHOL

73 TITULAR (ES)

RHONE-POULENC INDUSTRIES

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención considera un aglutinante para pinturas y barnices, a base de una dispersión acuosa de butiral polivinílico.

5. Los acetales polivinílicos tienen propiedades interesantes cuando se utilizan como revestimiento, pero hasta hoy era necesario emplearlos disueltos en disolventes orgánicos.

- Se han descrito diversos procedimientos que
10. permiten obtener dispersiones acuosas de acetales polivinílicos.

- Estas dispersiones, sin embargo, presentaban cierto número de inconvenientes, por ejemplo, una proporción de extracto seco insuficiente, alrededor del 15 %, y
15. la presencia de cantidades demasiado grandes de producto hidrosoluble, como agente emulsificante o coloide protector. Estos inconvenientes impedían o limitaban mucho el empleo de dichas dispersiones en los barnices o pinturas utilizados especialmente como capa primaria sobre un metal o capa anticorrosiva.
20.

- Actualmente se han encontrado aglutinantes para barnices y pinturas, destinados especialmente para revestir metales de hierro, a base de una dispersión acuosa de butiral polivinílico, caracterizándose aquéllos por
25. que en la dispersión el contenido de compuestos hidrosolubles disueltos en la fase acuosa es inferior al 2,5 % en peso, respecto al polímero.

Los compuestos hidrosolubles comprenden esencialmente unas sales constituidas por residuos catalíti-

cos, agentes tensioactivos como los emulsificantes, colorantes protectores y compuestos macromoleculares de poco peso molecular.

- Efectivamente, el Peticionario ha observado que
5. siendo las demás cosas iguales, un contenido de compuestos hidrosolubles suficientemente pequeño en la dispersión, disueltos en la fase acuosa, facilita la obtención de capas cuya calidad es mejor.

- Se prefiere como butiral polivinílico utilizable en forma de dispersión, de conformidad con la invención, un butiral que posee un contenido del grupo alcohol polivinílico que esté comprendido habitualmente entre el 10 y 30 % y, más generalmente, entre el 12 y 25 %.
15. El contenido del grupo acetato de polivinilo está comprendido entre el 1 y 3 %. La granulometría de las partículas de butiral polivinílico es muy fina. Varía entre 0,01 a 5 micras para los agregados de partículas. El tamaño medio está comprendido entre 0,05 y 0,1 micras. Las dispersiones que se obtienen ordinariamente mediante un
 20. procedimiento clásico, contienen un extracto seco entre el 10 y 20 % en peso. Contienen, además del alcohol polivinílico residual, restos del catalizador ácido de condensación, un aldehído que generalmente es butanal y agentes tensioactivos.

25. Las dispersiones obtenidas utilizando como catalizador ácido, el ácido fosfórico y como agente de acetilación una mezcla de butanal y ácido glioxílico, van muy bien para ser utilizados después del tratamiento, como aglutinantes de barnices o pinturas, de conformidad con

la invención,

Generalmente se utilizan como agentes tensioac-
tivos los productos aniónicos corrientes del comercio,
por ejemplo, sales alcalinas de ácidos grasos, saturados
5. o no, de cadena larga, los alcoilariilsulfonatos o bien los
alcoilsulfatos alcalinos. Se manejan cantidades importan-
tes del agente tensioactivo : habitualmente del 4 al 6 %
en peso, en relación con el polímero final.

Se valora, en la dispersión, el contenido de
10. compuestos hidrosolubles disueltos en la fase acuosa, me-
diante el método que se describe a continuación, el cual
utiliza las propiedades de las membranas semipermeables
de umbral de corte elevado, las cuales dejan pasar los
compuestos de poco peso molecular y, llegado el caso,
15. los compuestos macromoleculares carboxilados, reteniendo
en cambio las partículas del polímero :

La dispersión que se va a examinar, la cual tie-
ne un contenido ponderal de materia seca conocido t_d , ex-
presado en porcentaje, se somete a una operación de ultra-
20. filtración, haciéndola pasar por un módulo de ultrafil-
tración, haciéndola pasar por un módulo de ultrafiltra-
ción de laboratorio, que está dotado con una membrana
semipermeable comercializada por el Peticionario con el
nombre de "Iris 3538". Se determina el contenido en peso
25. de materia seca en la primera gota del permeado recogido
 t_p , expresado en porcentaje, que es igual al que tiene
la fase acuosa de la dispersión.

El contenido, en la dispersión, de compuestos
hidrosolubles que están disueltos en la fase acuosa t_s ,

expresado en tanto por ciento en peso respecto al polímero, se determina por medio de la fórmula

$$t_s = \frac{t_p (100 - t_d)}{t_d}$$

5. La obtención de una dispersión que se pueda utilizar como aglutinante de conformidad con la invención, se realiza generalmente partiendo de una dispersión acuosa de butiral polivinílico, obtenida por cualquier procedimiento conocido y eliminando de esta última una cantidad suficiente de los citados compuestos hidrosolubles, pudiéndose realizar esta eliminación, por ejemplo, mediante ultrafiltración a través de una membrana semipermeable. Los compuestos disueltos en la fase acuosa, durante la ultrafiltración, pasan al permeado a través de la membrana,
10. mientras se produce una desadsorción y eliminación progresivas de los compuestos hidrosolubles adsorbidos en la superficie de las partículas de la dispersión. Se puede efectuar la operación de ultrafiltración con una instalación clásica como la que se encuentra, por ejemplo, en la
15. industria.

Esta instalación está representada en la figura única del dibujo adjunto que es una representación en sección vertical. Comprende esencialmente un recipiente 1 que contiene la dispersión que se va a tratar, otro

25. recipiente 2 que encierra agua desionizada, un ultrafiltro 3 y una bomba 4. El recipiente 2, encima del recipiente 1, asegura la alimentación de agua desionizada de este último a través de la conducción 5 y la válvula automá-

- tica 6 que posibilita, accionada mediante el flotador 7, el mantenimiento del nivel constante del baño contenido en el recipiente 1. La bomba 4 asegura el paso de la dispersión hacia el ultrafiltro 3, a través de la conducción 8.
5. Se recicla al recipiente 1 el concentrado liberado por el ultrafiltro 3, a través de la conducción 9 sobre la cual está montado el contador de corriente 10. Un serpentín 11 con circulación de fluido intercambiador de calor, sumergido en la dispersión y contenido en el recipiente 1, permite que se mantenga su temperatura constante. La conducción 12 sirve para poner la instalación en régimen.

La instalación comprende asimismo las válvulas de cierre 13, 14, 15, 16 y 17, así como los manómetros 18 y 19.

15. Se pone en régimen la instalación y se procede así : estando la válvula 14 cerrada y la válvula 13 abierta, se pone en marcha la bomba 4 y después se abren las válvulas 14 y 15 y se cierra la válvula 13. Se regula la abertura de las válvulas 14 y 15, por aproximaciones sucesivas, de manera que se obtenga el grado de dispersión deseado a la presión que se quiera, representando la diferencia de las presiones indicadas por medio de los manómetros 18 y 19, la pérdida de carga en el ultrafiltro 3.
- 20.

25. Para conseguir un buen uso de la técnica de ultrafiltración, es ventajoso de conformidad con la invención, respetar las condiciones siguientes:

- la membrana semipermeable debe poseer un umbral de corte elevado, comprendido generalmente entre 5000

- y 100 000, expresado por el valor del peso molecular de las proteínas patrón en medio tamponado neutro,
- la velocidad de paso de la dispersión a través de la membrana debe ser mayor que 0,5 m/sg. y preferentemente comprendida entre 1 y 2 m/sg. para evitar el estancamiento de la misma, limitando la pérdida de carga en el ultrafiltro y el corte a que está sometida la dispersión,
 - la diferencia de las presiones que existen a cada lado de la membrana, debe estar comprendida entre 0,1 y 6 bars y, preferiblemente, entre 1,5 y 3 bars,
 - la temperatura de la dispersión debe hallarse entre 0 y 100° C y, preferentemente, entre 0 y 50° C,
 - al disminuir la cantidad de permeado, cuando en la dispersión aumenta el contenido ponderal de materia seca, es preferible realizar la ultrafiltración con un contenido en peso sensiblemente constante y comprendido generalmente entre el 5 y 70 %, eventualmente después de diluir y de un modo especial en el caso de que la viscosidad de la dispersión sea muy alta,
 - después de parada la instalación, debe seguir un ciclo de limpieza con agua para que sea suficiente para evitar el estancamiento irreversible y, por consiguiente, la destrucción de la membrana.
25. Al término de la ultrafiltración, se puede concentrar la dispersión, si es necesario, hasta alcanzar un contenido de materia seca que sea conveniente para el empleo previsto.

Las dispersiones de la invención presentan nu-

- merosas ventajas, aparte de su extracto seco que puede encontrarse entre el 30 y 50 %. Entre otras, producen capas homogéneas, resistentes e impermeables al agua y al vapor de agua, pudiéndose de este modo utilizar como capas primarias sobre un metal.

EJEMPLO 1

1/ Obtención de la dispersión

- En un reactor de 6000 cm³ provisto de un agitador tipo ancla que gira a 300 rev/min, se cargan:
10. - 4500 cm³ de una solución acuosa al 10 % de un alcohol polivinílico que responde a las siguientes características: viscosidad de la solución acuosa al 4 % (20°C): 4 mPl índice de éster : 20
15. - 43,70 g de un agente emulsificante de carácter aniónico del tipo laurilsulfato sódico, o sea un 6 % del polímero acabado.
- Se añaden con agitación durante algunos minutos:
20. - 336 cm³ de aldehído butírico que tiene el 94,5 % de aldehído; el pH de la mezcla es 5,6 después de la homogeneización.
- Se adicionan:
- 20 cm³ de ácido fosfórico del 75 %.
- El pH de la mezcla entonces es 1,2.

- Manteniéndose el baño maría a 20°C durante 1
25. hora, la temperatura de la mezcla oscila entre 20 y 23°C sin aporte de calorías por ser la reacción exotérmica. Se observa que la mezcla cambia de aspecto durante esta primera hora y, más concretamente, entre los 15 y 30 min. Esto se traduce en un aumento y después una disminución

de la velocidad. En este intervalo de tiempo se forma la dispersión y las partículas adoptan sus tamaños definitivos.

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

La dispersión que se obtiene presenta las siguientes características:

- pH 1,5
- coeficiente de butanal residual.. 0,2% (permanece estable con el tiempo)
- 10. - extracto seco 15 %
- viscosidad BROOKFIELD 23°C a 50 rev/min : 15 m Pl
- tamaño de las partículas 0,1 a 1 micra.

El polímero, por si mismo, responde a las siguientes características:

- 15. - viscosidad mPl correspondiente a la solución del polímero en alcohol etílico 95% GI a 20°C 10
- % en peso de los grupos alcohol polivinílico 18,5

2/ Concentración de la dispersión por ultrafiltración

Se dispone de un módulo de ultrafiltración que desarrolla una superficie de ultrafiltración de 0,7 m², equipado con una membrana cuyo umbral de corte es 20000, comercializada por el Peticionario con el nombre de "Iris 3538" y alimentada por medio de una bomba que puede suministrar 6 m³/h a una presión de 3 bars. Durante la primera parte de la ultrafiltración, se mantiene en la dispersión constante la cantidad de producto seco por medio de agua desionizada. Seguidamente se concentra. Se mantiene la temperatura de la dispersión a 25°C.

Una vez que han transcurrido 17 horas de ultrafiltración, se obtiene una emulsión que presenta las características siguientes:

- E S 35 %
- 5. - Viscosidad BROOKFIELD 2,5 rev/min. :
320 mPl
50 rev/min :
290 mPl
- pH 1,5

10. Esta emulsión ultrafiltrada, en relación con la emulsión inicial, tiene la ventaja de que posee un extracto seco y una viscosidad que son adecuados para su correcto empleo en la industria.

15. El contenido (expresado en porcentaje) de compuestos hidrosolubles, respecto al polímero, que era superior al 8% antes de ultrafiltrar, desciende hasta aproximadamente el 2,4 % en la dispersión ultrafiltrada.

20. Se deposita la misma sobre las placas de acero de 8 x 12 cm mediante centrifugación. Se forma un depósito de algunas micras, que se seca durante 3 min. a 140°C. Se depositan 4 capas sucesivas y se obtiene un revestimiento final seco de aproximadamente 25 micras el cual es muy adherente al ensayo del raspado con peine (norma NF T 30038) y presenta buena flexibilidad al ensayo de embutición

25. ERICHSEN (norma NF T 30019). Esta capa resiste más de 300 h al ensayo de resistencia frente a la niebla salina (norma NF X 41002) sin que aparezca herrumbre.

EJEMPLO 2

Se opera como en el ejemplo 1, pero se modi-

fica algo la composición de la dispersión:

- 10 cm³ de ácido fosfórico en vez de 20,
- 302,5 cm³ de aldehído butírico en lugar de 336 cm³
y adición de 27,2 cm³ de ácido glioxílico.

5. La dispersión presenta las mismas características físicas que las obtenidas en el ejemplo 1, pero la temperatura de filmogénesis es de 45°C.

Se deposita la dispersión sobre placa de acero mediante centrifugación. Se ha probado un revestimiento de aproximadamente 25 micras, depositado en 4 capas, consiguiéndose una adherencia muy buena al ensayo del raspado con peine y buena flexibilidad al ensayo de embutición ERICHSEN.

15. Esta capa resiste más de 500 h al ensayo de resistencia frente a la niebla salina sin que aparezca herrumbre y se observa una excelente conservación de la adherencia sobre el soporte, una vez terminado el ensayo de la niebla salina.

EJEMPLO 3

20. Se prepara una pintura : se dispersan 100 g de óxido de titanio en polvo con 56,5 g de una solución acuosa al 2% de un poliacrilato alcalino, vendido con el nombre de OROTAN 850, mediante la cooperación de una turbina que gira a 1000 rev/min. Se vuelve a añadir, con agitación moderada (500 rev/min), 380 g de una emulsión de butiral, preparada como en el ejemplo 1 y que contiene un extracto seco del 35%. Se deja en reposo 24 h y después se aplica esta pintura por centrifugación sobre las placas de acero, de manera que se obtenga una capa de

un solo estrato. Se seca durante 5 min. a 140°C.

Esta pintura está dotada con una adherencia excelente, cuando se somete al ensayo del raspado y ofrece una flexibilidad muy buena al ensayo de embutición. Puede

5. servir de capa primaria para las capas de acabado conseguidas con otros aglutinantes como, por ejemplo, las resinas gliceroftálicas o resinas aceto-cloruro maleicas.

El sistema complejo posee una resistencia perfecta, después de más de 300 h de estar sometida al ensayo

10. de la niebla salina. No se demuestra la existencia de herrumbre.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de un aglutinante para barnices y pinturas, destinados especialmente al revestimiento de metales férricos, esencialmente constituida a base de una dispersión acuosa de butiral polivinílico, caracterizado porque en su realización comprende, en una dispersión acuosa de butiral polivinílico, reducir el contenido de compuestos hidrosolubles disueltos en la fase acuosa hasta un porcentaje inferior al 2,5% en peso respecto al polímero, en cuya realización se somete la citada dispersión acuosa de butiral polivinílico, previamente obtenida por métodos usuales, a una primera fase de ultrafiltración a través de una membrana semipermeable que presenta un umbral de corte comprendi-
- 20.
- 25.

do entre 5.000 y 100.000 expresado en valor de peso molecular de proteínas patrón en un medio tampona neutro, en cuya primera fase de ultrafiltración se mantiene constante el contenido ponderal de materia seca, concentrándose después eventualmento la dispersión resultante en una segunda fase de ultrafiltración, hasta alcanzar un contenido en extracto seco preferentemente entre 35 y 50 %.

2. Procedimiento para la preparación de un aglutinante para barnices y pinturas destinado especialmente al revestimiento de metales férricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y 1 lámina de dibujos.

15.

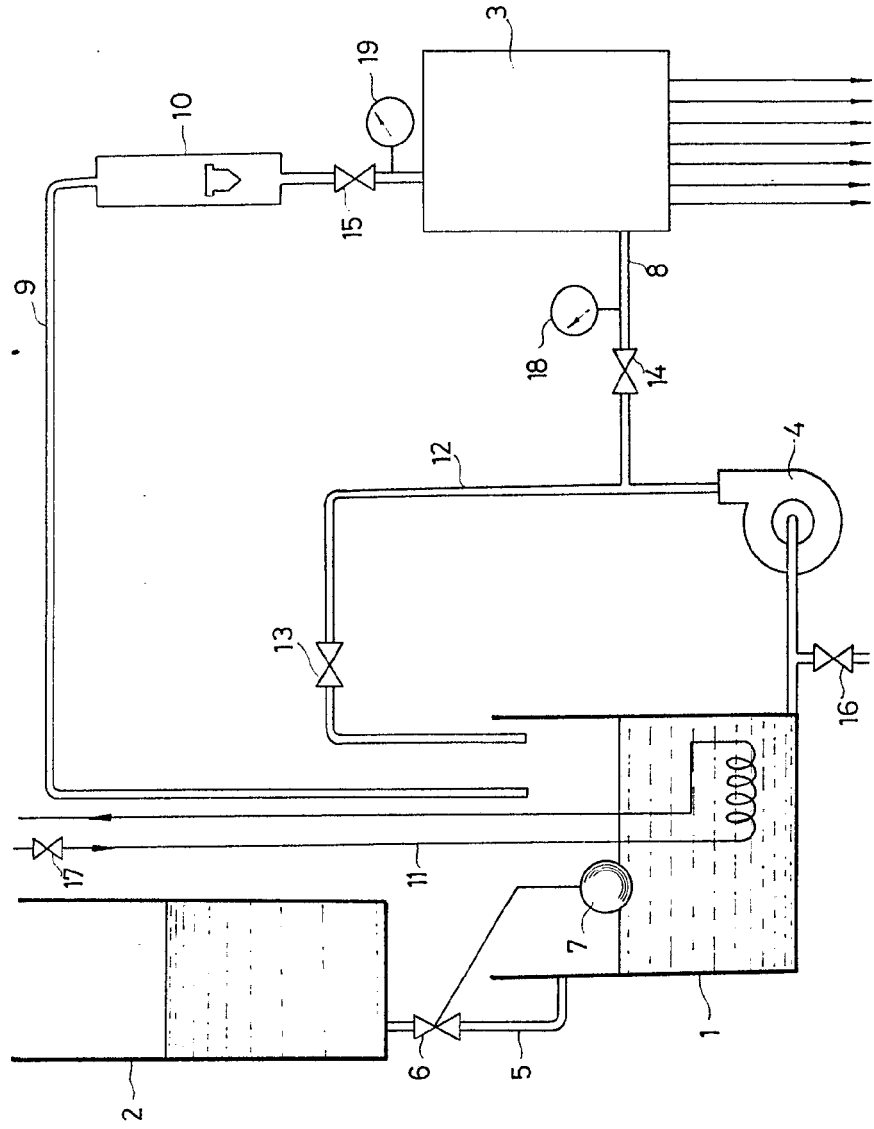
Madrid, a 21 ABR. 1978

RHONE-POULENC INDUSTRIES

JAIME ISERN

p.p.

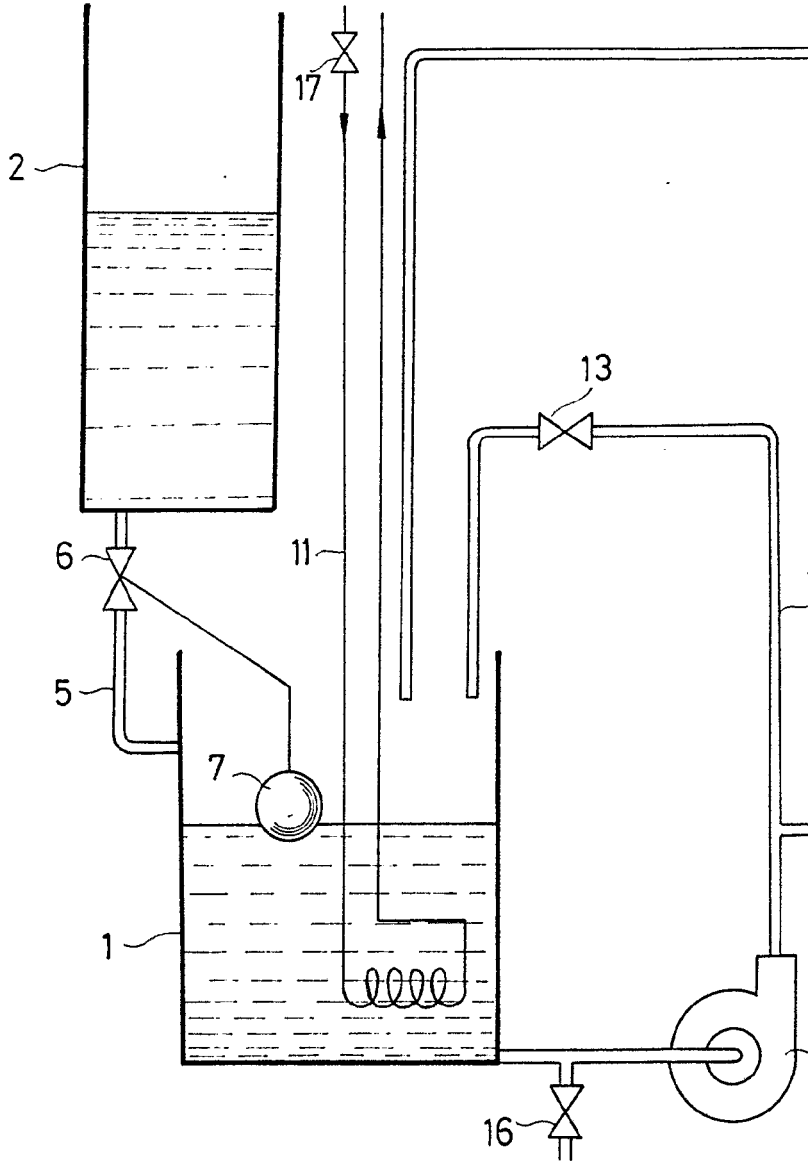
~~W. S. W. S.~~
Firmado: JESUS PICAZO

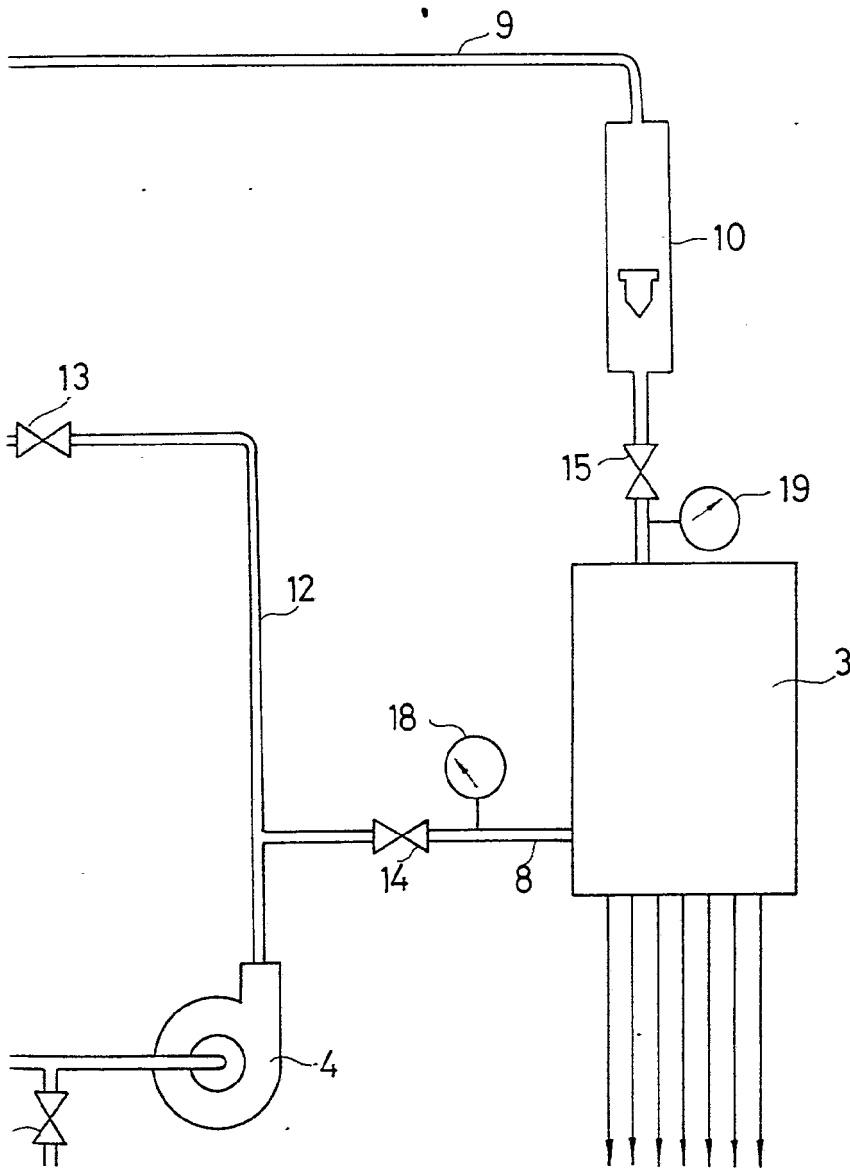


Madrid, 21 ABR. 1978

JAIMÉ ISEÑE
P. P.

Firmado JOSE F. NIETO





Madrid '21 ABR. 1978'

JAIME ISERRE

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO