

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147391 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5199/77

(22) Indleveringsdag: 23 nov 1977

(41) Alm. tilgængelig: 25 maj 1978

(44) Fremlagt: 16 jul 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 nov 1976 FR 7636147 31 mar 1977 FR 7710493

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 8/28  
C 09 D 3/74  
C 08 J 3/06

(71) Ansøger: \*RHONE-POULENC-INDUSTRIES; 75 Paris 8eme, FR.

(72) Opfinder: Jean-Marie \*Pouchol; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Vandig polyvinylbutyraldispersion samt anvendelse heraf ved overtrækning af metaloverflader

DK 147391 B

Den foreliggende opfindelse angår en vandig dispersion af polyvinylbutyral til anvendelse ved overtrækning af metaloverflader.

Polyvinylacetalen udviser interessante egenskaber, når man anvender dem som overtræk, men det har hidtil været nødvendigt at anvende dem i opløsning i organiske opløsningsmidler.

Man har foreslået forskellige fremgangsmåder til opnåelse af vandige dispersioner af polyvinylacetalen. Således beskrives i fransk patentskrift nr. 1 220 859 opnåelse af polyvinylacetal-dispersioner ved i ét trin at foretage en acetalisering af polyvinylalkohol og en dispergering af den dannede acetal. Man arbejder ved temperaturer på 70 - 80 °C i nærvær af sure katalysatorer, der er alkylarylsulfonater indeholdende en højere alkylgruppe, f.eks. phenylcogasinsyre eller phenylsinarolsulfonsyre.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en vandig polyvinylbutyraldispersion med en granulometri på 0,01-5  $\mu\text{m}$  og uden indhold af plastificeringsmiddel, som er ejendommelig ved, at den er opnået ved samtidig butyralisering af en polyvinylalkoholopløsning med en blanding af butanol og en  $\alpha$ -aldehydsyre i et vægtforhold på mellem 99/1 og 80/20, fortrinsvis 95/5 og 85/15, og dispergering af den opnåede butyral ved en temperatur, der er lavere end eller lig med 30 °C, i nærvær af et emulgeringsmiddel og i nærvær af phosphorsyre som kondensationskatalysator.

Man anvender fortrinsvis vandige polyvinylalkoholopløsninger med et tørstofindhold på mellem 5 og 25%, fortrinsvis på mellem 10 og 20%.

De anvendte polyvinylalkoholer har et estertal på under 50, svarende til en hydrolysegrad på over 96 mol%. Visko-

siteten er i reglen lav, af størrelsesordenen 4 - 20 mPa·S i en 4% opløsning i vand ved 20 °C.

Som det aldehyd, der er nødvendigt til butyraliseringen, anvendes som nævnt en blanding af butanal og en  $\alpha$ -aldehydsyre i et vægtforhold på mellem 99/1 og 80/20, fortrinsvis på mellem 95/5 og 85/15. Som  $\alpha$ -aldehydsyre anvendes fortrinsvis glyoxylsyre.

Molforholdet mellem denne blanding og polyvinylalkoholen varierer i reglen mellem 0,7 og 1 i afhængighed af det ønskede slutprodukt.

Phosphorsyre er en særdeles velegnet kondensationskatalysator. Man anvender i regelen sådanne mængder, at pH i reaktionsmediet bestående af polyvinylalkoholopløsning, aldehyd,  $\alpha$ -aldehydsyre og emulgeringsmiddel er lavere end eller lig med 2 fortrinsvis af størrelsesordenen 1,1 - 1,5.

Man har konstateret, at anvendelsen af aldehydsyren muliggør en nedsættelse af den nødvendige phosphorsyremængde til opnåelse af den nævnte pH.

Som emulgeringsmidler anvender man kommercielt tilgængelige, fortrinsvis anioniske produkter, såsom alkalimetalsalte af mættede eller umættede langkædede fedtsyrer, alkylarylsulfonat eller alkalimetalkylsulfater. Man anvender betydelige mængder overfladeaktivt middel, i reglen 4 - 6 vægt-%, beregnet på den færdige polymer.

De omhandlede dispersioner fremstilles på følgende måde:

I en vandig opløsning af polyvinylalkohol indføres under kraftig omrøring emulgeringsmidlet og derpå aldehydblandingen, derpå katalysatoren, idet reaktionsmediet holdes ved omgivelsestemperatur 20 - 22 °C hjælp af et i sig selv kendt afkølingsorgan i et tidsrum på 1 - 2 timer.

Ved reaktionens afslutning kan man lade temperaturen stige til hen mod 30 °C for hurtigere at afslutte butyraliseringen.

Fra begyndelsen af butyraliseringsreaktionen iagttager man en ændring af reaktionsmediets udseende: denne klare og flydende væske undergår en viskositetsforøgelse og bliver uigennemsigtig hvorpå den igen bliver flydende og hvid. Derved dannes dispersionen: partikelstørrelsen afhænger af omrøringshastigheden og mængden af overfladeaktivt middel.

De opnåede dispersioner har et tørstofindhold af størrelsesordenen 10 - 20%. De kan koncentreres ved fjernelse af vand ved omgivelsestemperaturen på i sig selv kendt måde, indtil man når et tørstofindhold på 35 - 45%.

Disse dispersioner er homogene og stabile endog ved neutralisation til pH 8 - 9. De er filmdannende ved temperaturer af størrelsesordenen 45 - 50 °C, men de kan gøres filmdannende ved omgivelsestemperaturen ved tilsætning af plastificeringsmidler eller sædvanligvis til vinylpolymere anvendte koalesceringsmidler.

Granulometrien af polyvinylbutyralpartiklerne er meget fin. Den varierer fra 0,01 - 5  $\mu$ m for partikelagglomeraterne. Middelstørrelsen er 0,05 - 1  $\mu$ m.

Den opnåede polyvinylbutyral har et indhold af polyvinylalkoholgrupper, der i regelen er 10 - 30%, oftest 12 - 25%. Indholdet af polyvinylacetatgrupper er 1 - 3%.

Middelmolekylvægten er mellem 30 000 og 150 000.

De omhandlede dispersioner er lagringsstabile og dekanterer ikke. De kan anvendes som basis for mere komplekse midler indeholdende f.eks. tværbindingsdygtige formstoffer,

fyldstoffer og enhver anden form for tilsætning. Påført på forskellige metalliske bærere og tørret ved en temperatur på 40 °C fører de til holdbare homogene overtræk med en god styrke.

Anvendelsen af  $\alpha$ -aldehydsyrer muliggør en forøgelse af vedhængningen til metalliske bærere, især efter en fugtighedsbehandling. Man konstaterede iøvrigt, at dispersionens filmdannelsestemperatur sænkedes i betragtelig grad.

#### EKSEMPEL 1

I en reaktionsbeholder på 6 000 cm<sup>3</sup> forsynet med en omrører af ankertypen, der drejer med 300 omdr./min., anbringes:

4 500 cm<sup>3</sup> af en vandig 10% polyvinylalkoholopløsning med følgende karakteristika:

Viskositet som 4% vandig opløsning (20 °C): 4 mPa·s

Estertal: 20

36,1 g anionisk emulgator af typen natriumlaurylsulfat, svarende til 5% af den færdige polymer.

Under omrøring tilsættes i løbet af nogle minutter:

302,5 cm<sup>3</sup> butyraldehyd indeholdende 94,5% aldehyd. Efter homogenisering af blandingen er dens pH 5,6.

Man tilsætter 27,2 g glyoxylsyre og derpå 10 cm<sup>3</sup> 75% phosphorsyre. Blandingens pH er derpå 1,2.

I en time holdes et omgivende vandbad på 20 °C, idet blandingens temperatur svinger mellem 20 og 23 °C uden kalorietilførsel, da reaktionen er exotherm. Man bemærker under denne første time, nærmere bestemt mellem 15

og 30 minutter efter sammenblandingen, en ændring af blandingens udseende. Denne viser sig ved en forøgelse og derpå en nedgang af viskositeten. Det er i dette tidsrum, at dispersionen dannes, og partiklerne antager deres definitive størrelse.

Man afslutter butyraliseringen ved at opvarme den opnåede emulsion til 30 °C i to timer, hvorpå man afkøler til 25 °C. Den opnåede dispersion har følgende karakteristika:

pH	1,2
residual butanal	0,2% (forbliver stabil over tiden)
tørstof	15%
Brookfield viskositet ved 23 °C og 50 omdr./minut	ca. 15 mPa·S
partikeldimension	0,1-1,0 µm

Den polymere har selv følgende karakteristika:

viskositet af en polymeropløsning i 95% ethanol ved 20 °C	10 mPa·S
vægt-% polyvinylalkoholgrupper	ca. 18,5

Dispersionen påføres på stålplader. Man afsætter fire successive lag ved at anbringe stålplader i en centrifuge sammen med dispersionen og ved at tørre hvert lag i tre minutter ved 140 °C. Man opnår et færdigt overtræk på ca. 20 µm, der er ekstremt adhererende ved prøven ved kradsning med en kam (norm NF T 30 038) og har en god smidighed ved stansningsprøven efter Erichsen (norm NF T 30 019).

Dette overtræk er holdbart i mere end 300 timer ved prøven for modstandsdygtigheden mod salttåge (norm NF X 41 002) uden tilsyneladende af rust. Endelig bevarer den en fremragende vedhængen til bæreren.

Filmdannelsestemperaturen er sænket til 45 °C.

#### EKSEMPEL 2

I en 6 000 cm<sup>3</sup> reaktionsbeholder forsynet med ankeromrører, der drejer med 300 omdr./min., anbringes:

4 500 cm<sup>3</sup> af en 10% polyvinylalkoholopløsning med følgende karakteristika:

Viskositet af 4% vandig opløsning ved 20 °C: mPa·s

Estertal: 20

43,70 g anionisk emulgator af typen natriumlaurylsulfat, svarende til 6% af den færdige polymer.

Under omrøring tilsættes i løbet af nogle minutter:

336 cm<sup>3</sup> butyraldehyd indeholdende 94,5% aldehyd. Efter homogenisering er blandingens pH 5,6.

Man tilsætter derpå 20 cm<sup>3</sup> 75% phosphorsyre, hvorpå blandingens pH indstiller sig til 1,2.

I en time holdes det omgivende vandbad på 20 °C, det blandingens temperatur svinger mellem 20 og 23 °C uden kalorietilførsel, da reaktionen er exotherm.

Man bemærker i løbet af denne første time, nærmere bestemt i tidsrummet mellem 15 og 30 minutter efter sammenblanding, en ændring af blandingens udseende. Dette viser sig ved en forøgelse og derpå en nedgang af viskositeten. Det er i dette tidsrum at dispersionen dannes og partiklerne antager deres definitive størrelse.

Man afslutter butyraliseringen ved at opvarme den opnåede emulsion til 30 °C i to timer, hvorpå man afkøler til 25 °C.

Den opnåede dispersion har følgende karakteristika:

pH	1-2
residual butanal	0,2% (forbliver stabil over tiden)
tørstof	15%
Brookfield viskositet ved 23 °C og 50 omdr./minut	10-20 mPa·s
partikeldimension	0,1-1,0 µm

Den opnåede polymer har følgende karakteristika:

viskositet af en polymeropløsning i 95% ethanol ved 20 °C	9,5-10,5 mPa·s
vægt-% polyvinylalkoholgrupper	17,5-20,5

Dispersionen påføres på stålplader. Man afsætter fire successive lag ved at anbringe stålpladerne i en centrifuge sammen med dispersionen, idet man tørrer hvert lag i tre minutter ved 140 °C.

Man opnår et færdigt overtræk med en tykkelse på ca. 20 µm som er ekstremt vedhæftende ved prøven med skrabning med en kam (norm NF T 30 038) og udviser en god smidighed ved stansningsprøven efter Erichsen (norm NF T 30 019).

Dette overtræk er holdbart i mere end 300 timer ved prøven for bestandighed mod salttåger (norm NF x 41 002) uden forekomst af rust.

P a t e n t k r a v:

-----

1. Vandig polyvinylbutyraldispersion til anvendelse ved overtrækning af metaloverflader, med en granulometri på 0,01 - 5  $\mu$ m og uden indhold af plastificeringsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at den er opnået ved samtidig butyralisering af en polyvinylalkoholopløsning med en blanding af butanal og en  $\alpha$ -aldehydsyre i et vægtforhold på mellem 99/1 og 80/20, fortrinsvis mellem 95/5 og 85/15 og dispergering af den opnåede butyral ved en temperatur, der er lavere end eller lig med 30 °C, i nærvær af et emulgeringsmiddel og i nærvær af phosphorsyre som kondensationskatalysator.
2. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indgående  $\alpha$ -aldehydsyre er glyoxylsyre.
3. Anvendelse af en dispersion ifølge krav 1 eller 2 til opnåelse af overtræk på metalliske bærere efter tørring ved en temperatur på 40 - 50 °C.

Fremdragne publikationer:

\_\_\_\_\_