

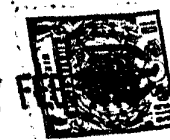
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C08
SUBCLASE F

376350

PATENTE DE INVENCION
Lo A 12 055-Sp.

376350

Memoria Descriptiva



sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES DE REVESTIMIENTO PULVERULENTOS PARA EL BARNIZADO ELECTROSTATICO.-

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar agentes de revestimiento pulverulentos, a base de poliacrilatos auto-reticulables, que son adecuados para el barnizado electroestático.

5. Ya es conocido que los polímeros termoplásticos

376350



FEB. 1970

- pulverulentos, tales como el cloruro de polivinilo, alcohol de polivinilo, polietileno, polipropileno, poli-
amidas, resinas poliacríticas, ésteres de celulosa, re-
sinas fenólicas, siliconas y resinas epoxi, pueden em-
plearse para proporcionar recubrimientos pulverulentos
5. electroestáticos sobre metales y madera (contenido de
humedad, 10 %) Véase D.R. Davis, "Coating with Electro-
static Dry-Spray" en *Plastics Technology*, junio 1962, págs.
37 y 38).
10. También es conocido que las soluciones o dis-
persines de copolímeros que contienen grupos metilol y
metiloléter pueden utilizarse como barnices al fuego. Es-
tos polímeros se preparan, por ejemplo, en disolventes or-
gánicos o en dispersión acuosa con activadores formadores
15. de radicales, tales como compuestos peroxi ó azóicos. Des-
pués de la adición de pigmentos, catalizadores del endure-
cimiento y, en caso dado, otros adyuvantes usuales para el
barnizado, se emplean directamente las mezclas contien-
do disolventes o las dispersiones acuosas obtenidas. El in-
20. conveniente del primero de los procedimientos consiste en
la liberación de grandes cantidades de disolvente que, al
tratar al fuego, se evapora y se ha de retirar del aire
saliente, así como en las pérdidas de barniz por la nie-
bla de pulverización, que no cae sobre el objeto a barni-
25. zar. Al trabajar con dispersiones acuosas son desventajo-
sos los largos tiempos necesarios para el secado.
- Además, los emulsionantes contenidos en las
dispersiones, que o bien se incorporan químicamente en
el copolímero o bien se pueden haber agregado como tales
30. antes o después de la polimerización, producen un empeora-

376350



miento de la sensibilidad al agua de las películas preparadas a partir de estas dispersiones (véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente alemana 1.083,548).

5. El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar agentes de revestimiento pulverulentos adecuados para el barnizado electrostático, a base de copolímeros auto-reticulables, caracterizado porque comprende copolimerizar:

- 10. a) 0 - 65 partes en peso de estireno y/o estirenos alquily/o halo-sustituídos,
- b) 10 - 95 partes en peso de uno o varios (met)acrilatos de alquilo,
- c) 0,1 - 25 partes en peso de N-hidroximetil(met)acrilamida y/o sus éteres alquílicos,
- 15. d) 0 - 10 partes en peso de carboxilamidas α, β -insaturadas con 3 - 5 átomos de carbono, y
- e) 0 - 10 partes en peso de ácidos mono- o dicarboxílicos α, β -insaturados con 3 - 5 átomos de carbono
- 20. debiendo ascender la suma de a) á e) a 100 partes en peso.

Preferentemente, los copolímeros contienen unidades copolimerizadas de

- a) 0 - 55 partes en peso de estireno y/o estireno alquily/o halo-sustituído;
- 25. b) 25 - 90 partes en peso de (met)acrilatos;
- c) 0,1 - 20 partes en peso de N-hidroximetil(met)acrilamida y/o sus éteres alquílicos;
- d) 0 - 6 partes en peso de carboxilamidas α, β -insaturadas con 3 - 5 átomos de carbono y,
- 30. e) 0 - 5 partes en peso de ácidos mono- o dicarboxílicos



α, β -insaturados con 3 - 5 átomos de carbono.

- Es sorprendente que los agentes de revestimiento pulverulentos de la presente invención sean tan excelentemente adecuados para el procedimiento de recubrimiento electrostático pues era sabido que tales copolímeros dan, ya a temperaturas de unos 90°C, unos productos reticulados. Véase la publicación de solicitud de patente alemana 1.089.549, columna 1, líneas 33 - 44 y columna 4, líneas 32 - 36). Sin embargo para el recubrimiento electrostático con polvos son solamente adecuados aquellos productos que, después de haber sido aplicados sobre el objeto a recubrir y antes de que se inicie el endurecimiento por la reticulación, se funden para dar películas brillantes exentas de estructuras.
5. Para la sinterización, es decir, para el desarrollo de una película coherente, se necesitan, sin embargo, temperaturas de 90 - 150°C, por lo que era de esperar que el procedimiento de recubrimiento electrostático pulverulento no se podría realizar con los copolímeros de la invención.
10. Los copolímeros se preparan por polimerización en solución, en caso dado en presencia de sustancias reguladoras, tales como, por ejemplo, mercaptanos en disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo, alcoholes, tales como etanol, n-propanol, isopropanol, etil-, propil-, butil-glicol, acetona, metiletilcetona o sus mezclas. La transformación de los polímeros en solución en los productos pulverulentos se puede efectuar o bien por precipitación con agua, en caso dado bajo separación simultánea del disolvente por destilación en vacío y ulterior
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



secado del polvo húmedo, o bien directamente por secado por aspersión de los polímeros en solución.

5. Como monómeros del grupo a) son adecuados el estireno, así como los estirenos sustituidos en el núcleo o en la cadena lateral por alquilo. Los grupos alquilo de los estirenos sustituidos en el núcleo pueden contener 1 - 4 átomos de carbono, los grupos alquilo en la cadena lateral pueden contener 1 - 2 átomos de carbono. Además, también se pueden emplear los estirenos halo-sustituidos. Por ejemplo, sean mencionados: estireno, p-metilestireno, p-isopropilestireno, χ -metilestireno, α -metil-p-isopropilestireno, p-cloroestireno, etc.

10. Como carboxilatos monómeros del grupo b) son adecuados los monoésteres del ácido acrílico y/o metacrílico y los mono- o polialcoholes con 1 - 12 átomos de carbono, preferentemente 1 - 8 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, así como sus mezclas.

15. Como componentes c) reticulables son adecuados los compuestos N-hidroximetílicos de la metacrilamida y/o acrilamida y/o sus éteres alquílicos con 1 - 8 átomos de carbono, especialmente 1 - 4 átomos de carbono en el resto éter alquílico, tales como la N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroximetilacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, N-butoximetilmetacrilamida, las correspondientes N-alcoximetilacrilamidas, etc.

20. Carboxilamidas α, β -insaturadas del grupo

376350



c) son preferentemente la acrilamida y/o la metacrilamida, pero también se pueden emplear amidas de otros ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, crotonamida, itacondianida, maleindiamida, fumaradiamida.

5.

Como ácidos carboxílicos copolimerizables del grupo e) son adecuados el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, así como sus mezclas, preferentemente el ácido acrílico, metacrílico y maléico.

10.

Los copolímeros auto-reticulables, empleados según la presente invención, muestran en comparación con las resinas epoxi conocidas unas propiedades mejoradas con relación a la estabilidad al amarilleamiento y mantenimiento del brillo, en comparación con los acetales polivinílicos, una mejor estabilidad a los disolventes y a los productos químicos, así como en comparación con las resinas acrílicas endurecibles con resinas melamínicas unas propiedades mejoradas con respecto a dureza, elasticidad, estabilidad térmica y a los productos químicos. Como dificultad adicional se presenta, al emplear sistemas de dos componentes, tales como resinas acrílicas que no polimerizan espontáneamente, el tener que preparar las mezclas homogéneas necesarias para la obtención de películas de propiedades homogéneas.

15.

20.

25.

Los agentes de revestimiento pulverulentos según la presente invención no son pegajosos a temperatura ambiente ni a temperatura algo más elevada, sino de libre fluidez y fácilmente pulverizables. Los polvos poseen puntos de reblandecimiento entre 60 y 160°C, preferentemente entre

30.

376350



90 - 150°C. Después de sinterizar, se tratan las películas al fuego a 130 - 220°C transformándose en revestimientos elásticos estables al amarilleamiento, y resistentes a los disolventes.

- 5. A los polvos del polímero se le pueden agregar pigmentos, plastificantes, agentes igualadores, materiales de carga, catalizadores para el endurecimiento, así como otros agentes auxiliares para los barnices. Ha demostrado ser especialmente ventajoso incorporar los pigmentos y los otros aditivos en un extruder a temperaturas elevadas, preferentemente por debajo de los 120°, efectuándose a continuación la molturación a una granulometría de 20 hasta 120 μ , preferentemente de 40 - 80 μ .

- 10. Las partes y los porcentajes mencionados en los ejemplos son en peso.

Ejemplos

Preparación de polvo de copolímero I

- 15. En un matrás dotado de agitador, condensador al reflujo y embudo goteador, se introduce una mezcla de
- 20. 85,5 partes de metacrilato de metilo, 4,5 partes de acrilato de metilo, 9 partes de metoximetilacrilamida, 1 parte de ácido acrílico y 1,5 partes de terc.dodecilmercaptan, en 135 partes de butilglicol, y se calienta a 110-120°C. En el plazo de 4 horas, se gotea una solución de activador
- 25. de 2 partes de peroxoato de ter-butilo en 15 partes de butilglicol. Terminada la introducción, se agita aún durante 4 horas a 110 - 120°C y durante 3 horas a temperatura ambiente. El contenido en materia sólida es entonces de un 40,2 %. Esta solución de polímero se introduce con ayuda
- 30. de un agitador rápido en aproximadamente 10 veces su can-

376350-7 FEB



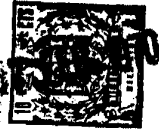
tividad de agua. La agitación se continúa durante unos 10 minutos hasta que el producto sólido ya no sea pegajoso.

Filtrando en vacío se obtiene un producto blanco, sólido que aún contiene aproximadamente un 40 % de agua. Se seca en vacío a temperaturas inferiores a 50°C. El punto de sinterización del polvo de copolímero se encuentra en los 128°C, y forma un fundido claro a unos 160°C.

Ejemplo 1

10. 100 partes del polvo de copolímero I se desmenuzan previamente con ayuda de un molino de batidor en cruz a un tamaño de grano de 2 mm de diámetro, se homogeniza en un mezclador (sistema centrifugador y de tamboreo) con 20 partes de dióxido de titanio y finalmente se calienta en un tornillo amasador. El tiempo de residencia en el extruder asciende a 40 segundos, la temperatura del cilindro a 90°C y la temperatura de salida del fundido a 115°C. Después de solidificar, se desmenuza previamente la masa fundida con un molino de batidor en cruz y después se moltura en un pulverizador (molino de mecanismos golpeadores). Por tamizado fraccionado se separan las partículas superiores a 80 μ e inferiores a 40 μ . El polvo resultante tiene buena fluidez. Este se pulveriza a continuación electrostáticamente con ayuda de la instalación de pulverización usual ("Stajet" de la Firma Sames, Grenoble). Las partículas se cargan negativamente mediante la aplicación de una tensión de 40 KV. La presión neumática en la instalación pulverizadora asciende a 0,8 atmósferas. Las partículas aplicadas sobre chapas limpiadas, es decir, decapadas y desengrasadas, se adhieren muy bien. Después de tratar al fuego durante 30 minutos a 180°C se forman películas con un espesor de capa de 160 μ

376350



y buen brillo, así como buena elasticidad. Al curvar las chapas en 90° no se forman agrietamientos.

Ejemplo 2

5. 100 partes de polvo de copolímero I, previamente desmenuzado, se mezclan, en un mezclador, con 10 partes de un acetobutirato de celulosa en forma de polvo con un contenido en acetilo, calculado como ácido acético, de aproximadamente un 19 % y un contenido en butirilo, calculado como ácido butírico, de aproximadamente un 48 %, así como
10. 20 partes de ftalato de dicitclohexilo y 25 partes de dióxido de titanio. La mezcla se funde en un extruder calentable, ascendiendo el tiempo de residencia en la zona de calentamiento a 45 segundos, la temperatura de salida a 110°C y la temperatura del cilindro a 90°C. Después de
15. solidificar, se desmenuza previamente la mezcla mediante un molino de batidor en cruz y después se moltura en un molino de mecanismos golpeadores usual.

20. El polvo que se obtiene por tamizado fraccionado con una granulometría de 40 - 80 μ , tiene buena fluidez y se pulveriza electroestáticamente con una instalación pulverizadora usual en el mercado. Sobre chapas limpias se forman, después de tratar durante 30 minutos al fuego a 180°C, unas películas de unos 170 μ , de espesor que tiene buena adherencia y buena elasticidad. El brillo de la película asciende según ASTM D 523, con un ángulo de reflexión de 60°, a 80. La medición de la elasticidad según Erichsen (DIN 53.156) da en una película de 70 μ de espesor, sobre una chapa de 0,5 mm de espesor, una penetración de 9,0 mm. La estabilidad a las inclemencias del
25. tiempo y al entizado es buena. Después de 1000 horas en
- 30.

376350



el "Weatherometer" las películas no muestran ni entizamiento ni pérdida de brillo. Hasta este momento no se ha presentado amarilleamiento alguno.

Preparación de polvo de copolímero II

5. La preparación se realiza en la forma indicada para el polvo de copolímero I. La mezcla de monómeros tiene la siguiente composición: 43,1 partes de estireno, 32,2 partes de acrilato de n-butilo, 6,7 partes de metoximetilacrilamida, 5,8 partes de N-hidroximetilacrilamida, 5,0 partes de acrilato de etilo, 3,4 partes de acrilamida, 3,8 partes de ácido maléico y 1,5 partes de terc. dodecilmercaptan, en 85 partes de isopropanol. La solución del activador se compone de 1,7 partes de hidroperóxido de cumeno en 15 partes de isopropanol. La solución de polímero resultante tiene un contenido en materia sólida de un 49,9% y una viscosidad en la copa DIN de 6 mm (DIN 53.211) de 60 segundos.
- 10.
- 15.

- De esto se obtiene el polvo en la forma antes indicada. El punto de sinterización del polvo copolímero asciende a 90°C, y funde claramente a 120°C.
- 20.

Ejemplo 3

- 100 partes del polvo de copolímero II se desmenuzan previamente con ayuda de un molino de batidor en cruz y se mezclan con 20 partes de dióxido de titanio en un mezclador y a continuación se funden en un extrudor calentable. El tiempo de residencia en la zona de calentamiento asciende a 40 segundos, la temperatura del cilindro a 90°C y la temperatura de salida a 112°C. Después se desmenuza previamente el fundido solidificado con un
- 25.
- 30.

376350



- un pulverizador. Tamizando fraccionadamente se separan las partículas superiores a 80 μ e inferiores a 40 μ . El polvo resultante tiene buena fluidez. Se pulveriza electroestáticamente mediante un aparato usual en el mercado sobre chapas bien limpias. Después de un tratamiento al fuego de 30 minutos a 180°C se forman películas de buena adhesión con un espesor de capa de 165 μ . Al curvar las películas en 90° no se forman agrietamientos y la adhesión en el dobléz es buena. La determinación de la elasticidad según Erichsen (DIN 53.156) dá, en películas de 70 μ , de espesor, sobre chapas de 0,5 mm de espesor, una penetración de 9,0 mm. El brillo de las películas es bueno; según ASTM D 523, con un ángulo de reflexión de 60°, se determina un valor de 75.
- 5.
- 10.
15. Preparación de polvo de polímero III
- La preparación se efectúa en la forma indicada para el polvo de copolímero I. La mezcla de monómeros tiene la siguiente composición: 45 partes de estireno, 27,5 partes de acrilato de n-butilo, 12,0 partes de acrilato de metilo, 3,5 partes de acrilamida, 12,0 partes de metoximetacrilamida y 1,5 partes de terc. dodecilmercaptan, en 45 partes de isopropanol y 45 partes de butilglicol. La solución de activador se compone de 2,0 partes de peroxoato de ter-butilo en 5 partes de isopropanol y 5 partes de butilglicol. La solución de polímero resultante tiene un contenido en materia sólida de un 49,8 % y una viscosidad en la copa DIN de 6 mm (DIN 53211) de 46 segundos. De esto se prepara el polvo como anteriormente se ha descrito. La temperatura de sinterización es de 73°C, el polvo forma un fundido claro a 115-120°C.
- 20.
- 25.
- 30.

376350



Ejemplo 4

100 partes en peso de polvo de copolímero III se mezclan bien con 50 partes en peso de dióxido de titanio del tipo Rutilo en un mezclador y después se funde en un tornillo amasador calentable (extrudor); el tiempo de residencia en la zona de calentamiento asciende aquí a 30 segundos, la temperatura de salida a 110°C. El fundido formado se desmenuza previamente en un molino cortador y en un molino soplante se moltura finamente. Mediante tamizado se retiran las partículas superiores a 80 μ e inferiores a 40 μ de diámetro.

El polvo formado se puede pulverizar bien electrostáticamente con una tensión de 60 kV a una presión de impulsión de 0,8 atmósferas. Las partículas se cargaron negativamente.

Después de un tratamiento al fuego durante 30 minutos a 180° se forman sobre chapas limpiadas, desengrasadas, unas películas lisas, de alto brillo, con buena adhesión.

La elasticidad es buena y depende del espesor de la capa, es decir, que disminuye según aumenta el espesor de la película. Se logran, sin aditivos especiales o manipulaciones, también espesores de película de unos 250 μ . Después de 1000 horas en el "Weatherometer" no muestran ni entizamiento ni amarilleamiento.

Al agregar 1% en peso (referido al peso del formador de película) de ácido maléico o fosfórico se presentó, con iguales condiciones de tratamiento al fuego una clara mejora de la elasticidad.

30.

NOTA

376350 - 7



- 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 el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 8 de febrero de 1969, nº P 19 06 297.6; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 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 de obtención de agentes de revestimiento pulverulentos para el barnizado electrostático; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento de obtención de agentes de revestimiento pulverulentos para el barnizado electrostático, a base de copolímeros auto-reticulables, con un punto de reblandecimiento entre 60 y 160°C, caracterizado porque comprende copolimerizar 0 - 65 partes en peso de estireno
10. y/o estirenos alquil- y/o halo-sustituídos, 10 - 95 partes en peso de uno o varios (met)acrilatos de alquilo, 0,1 - 25 partes en peso de N-hidroximetil(met)acrilamida
15. y/o sus éteres alquílicos, 0 - 10 partes en peso de carboxilamidas α , β -insaturadas con 3-5 átomos de carbono y 0 - 10 partes en peso de ácidos mono- o dicarboxílicos α , β -insaturados con 3 - 5 átomos de carbono, ascendiendo la cantidad total de monómeros a copolimerizar a 100 partes en peso.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden pigmentos, plastificantes,
25. 30.



376350

agentes igualadores, materiales de carga y catalizadores de endurecimiento.

- 3.- Procedimiento de obtención de agentes de revestimiento pulverulentos para el barnizado electrostático; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 5.

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

Madrid - 7 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
Firmados: F. Hernández Ruiz