

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

PATENTE DE INVENCION
 =====
 Ref: Le A 12 234-Sp.

385563

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de agentes de revestimiento pulverulentos, formadores de película y termoendurecibles.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Por la patente de la República Democrática Alemana 55.820, ya se conoce la aplicación de mezclas pulverulentas de poliésteres y poliisocianatos de alto punto de fusión, que contienen grupos hidroxilo, cuyos grupos isocianato están enmascarados por fenol,

BAD ORIGINAL

- 2 - 385563



5. según el procedimiento de lecho fluido, por pulverización o espolvoreo electrostático, sobre sustratos, endureciéndose a continuación, para formar revestimientos, mediante calentamiento. Los inconvenientes de este procedimiento son, además de la muy molesta disociación de fenol y una reactividad frecuentemente insuficiente, también en presencia de catalizadores, la formación de burbujas en especial y otros defectos del corrimiento, lo que hace inservible a los revestimientos.

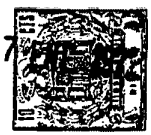
10. Se ha descubierto que todos estos inconvenientes se evitan si en lugar de los compuestos enmascarados por fenol, antes mencionados, se emplean poliisocianatos enmascarados por ϵ -caprolactama.

15. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para preparar agentes de revestimientos pulverulentos, formadores de película y endurecibles por calentamiento a temperaturas superiores a unos 130°C , preferentemente entre unos 150° y unos 210°C , que contienen poliisocianatos con grupos hidroxilo, que funden entre unos 40° y unos 90°C , poliisocianatos enmascarados por ϵ -caprolactama, en caso dado un catalizador, así como ulteriores aditivos usuales.

20. Las cantidades de tales poliisocianatos enmascarados se encuentran convenientemente entre un 10 y un 50 %, preferentemente entre un 15 y un 30 % en peso, referido al peso del poliéster.

25. Según las indicaciones de la literatura, era de prever que al cocer las mezclas que contienen poliisocianatos enmascarados por ϵ -caprolactama, reticulan más rápidamente que aquéllas que contienen poliisocianatos

30.



tos enmascarados por fenol. Por el contrario no era de prever que se presentara aún una reticulación, a pesar de una reactividad considerablemente superior de los poliisocianatos enmascarados por lactama, a las temperaturas necesarias para la mezcla de los componentes de alrededor de unos 100°C hasta unos 130°C, tampoco en presencia de catalizadores. Además tampoco era de prever que las dificultades de corrimiento observadas al emplear los poliisocianatos enmascarados por fenol, por ejemplo, la formación de burbujas, quedasen suprimidas al emplear poliisocianatos enmascarados por caprolactama.

Los poliisocianatos adecuados para enmascararse con ϵ -caprolactama, así como la obtención de los poliisocianatos enmascarados se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, págs. 61-70. Como ejemplos de tales poliisocianatos enmascarados sean mencionados en detalle los tolilendiisocianatos enmascarados por bis- ϵ -caprolactama, el hexametilendiisocianato enmascarado por bis- ϵ -caprolactama, el difenilmetil-4,4'-diisocianato enmascarado por bis- ϵ -caprolactama, el trifenilmetil-4,4',4''-triisocianato enmascarado por tris- ϵ -caprolactama y el producto de adición de trimetilolpropano y 3 moles de tolilendiisocianato enmascarado por tris- ϵ -caprolactama. También son adecuados los poliisocianatos no totalmente enmascarados, por ejemplo, el difenilmetil-4,4'-diisocianato enmascarado por mono- ϵ -caprolactama, pero por molécula no debe estar presente más de un grupo isocianato libre, pues entonces, al separar ya los componentes, se puede



presentar la reticulación. A la vista de la obtención de revestimientos altamente elásticos es especialmente adecuado el hexameten-diiisocianato enmascarado por bis- ϵ -caprolactama.

5. Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, de alto punto de fusión, a emplear según la presente invención, contienen condensados como componentes esenciales:

10. 1) Ácidos policarboxílicos cíclicos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido trimelítico.

15. 2) Dioles, por ejemplo, glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilolpropanodiol, hexanodiol-2,5, hexanodiol-1,6, 4,4'-dihidroxidiciclohexilpropano-2,2, ciclohexanodiol, dietilenglicol y 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano bisoxietilado.

20. 3) Polioles, tales como glicerina, hexanotriol, pentaeritrita, trimetiloletano y trimetilolpropano.

25. Proporcionalmente, los poliésteres pueden contener también condensados de ácidos carboxílicos monofuncionales, por ejemplo, ácido benzoico, ácido terc.butilbenzoico, ácido hexahidrobencico, así como ácidos policarboxílicos acíclicos, tales como ácido adípico y ácido maleico. Especialmente, al emplear simultáneamente ácido adípico se obtienen revestimientos mas elásticos.

30. Los poliésteres se obtienen en forma usual por esterificación o reesterificación, en caso dado, en presen-



- sencia de los catalizadores usuales, obteniéndose mediante selección adecuada de la relación COOH/OH productos finales cuyo índice hidroxilo se encuentra entre 40 y 250, preferentemente entre 40 y 150. Los puntos
5. de reblandecimiento de los poliésteres deben ser tan bajos que los poliésteres se puedan elaborar a temperaturas entre unos 80° y unos 120°C con los aditivos necesarios para la obtención de los revestimientos según la presente invención. Los puntos de reblandecimiento
10. deben, por otra parte, ser tan altos que los revestimientos según la presente invención, obtenidos de los poliésteres, se puedan molturar a polvos que no se aglutinen, de libre fluidez, con un tamaño de partícula de 20 a 120 μ . Prácticamente, esto significa que los puntos
15. de reblandecimiento determinados según el método DTA (Análisis termodiferencial) se deben encontrar entre 40°C y 90°C, preferentemente entre 45°C y 75°C.

- Los agentes de revestimiento de la presente invención se pueden preparar en grupos mezcladores adecuados, por ejemplo, en calderas provistas de agitadores o
20. tornillos sin fin mezcladores. Ya no es necesario el empleo simultáneo de disolventes que hacen necesario una evaporación o precipitación. Todos los demás aditivos, tales como pigmentos, agentes lubricantes, plastifican-
25. tes, materiales de carga y catalizadores, por ejemplo, los compuestos mencionados en la patente alemana 946.173, pueden ser adicionados en forma sencilla sin el empleo de disolventes.

- Los agentes de revestimiento pulverulentos según
30. la presente invención se pueden elaborar fácilmente en

385563



- 6 -

la forma usual, es decir, por ejemplo, en un lecho fluidificado o mediante pulverización electrostática; mediante calentamiento a temperaturas por encima de unos 130°C , preferentemente entre unos 150° y 210°C , se obtienen revestimientos con excelentes propiedades.

5.

Ejemplo 1

Mediante condensación de 9,97 partes en peso de ácido isoftálico, 3,12 partes en peso de ácido adípico, 10,17 partes en peso de anhídrido ftálico, 10,60 partes en peso de neopentilglicol, 7,05 partes en peso de trimetilolpropano y 7,20 partes en peso de 4,4'-dihidroxi-diciclohexilpropano, a 200°C , hasta un índice de acidez 3, se prepara un poliéster con el índice hidroxílico 110 y punto de reblandecimiento de 55° (DTA).

10.

15.

100 partes en peso de este poliéster, 50 partes en peso de hexametildisocianato enmascarado con bis- ϵ -caprolactama y 30 partes en peso de un pigmento de dióxido de titanio, tipo Rutilo, se mezclan íntimamente

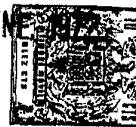
20.

en un molino de bolas y a continuación se homogeniza en una extrusora a 90° - 100°C . Después de enfriar se granula y mediante un molino de clavijas se moltura a una granulometría inferior a $100\ \mu$. El grano así obtenido se aplica sobre el sustrato en una instalación de pulverización electrostática a 60 kV. En el plazo de

25.

30 minutos, se presenta, a 200° , la formación de película a revestimientos.

Estos revestimientos son, con espesores de 60-80 μ duros y tienen, además de una excelente adhesión, una elasticidad de 6 mm en el hundimiento según Erichsen.



Ejemplo 2

5. 16,37 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 24,4 partes en peso de 4,4'-dihidroxi-difenil-2,2-propano bisoxietilado y 1,27 partes en peso de glicerina se condensan en presencia de 0,22 partes en peso de tetrabutylato de titanio a 220°C hasta una viscosidad de 50" (al 40 % en acetato etilglicólico, Copa DIN 4).

10. Se obtiene un poliéster con el índice hidroxilo 55 y un punto de reblandecimiento de 70°C (DTA).

15. 100 partes en peso de este poliéster, 25 partes en peso de hexametilendiisocianato enmascarado por bis- ϵ -caprolactama y 30 partes en peso de un pigmento de dióxido de titanio, tipo Rutilo, se elaboran como antes a un polvo y se aplica según el procedimiento EPS. Los revestimientos obtenidos son duros con espesores de capa de 100-120 μ y tienen, además de una excelente adhesión, una elasticidad de 10 mm en el hundimiento según Eriksen.

20.

Ejemplo 3

25. 100 partes en peso del poliéster del ejemplo 2, 27 partes en peso de 1-isocianato-3-(isocianatometil)-3,5,5-trimetilciclohexano enmascarado por bis- ϵ -caprolactama, 30 partes en peso de un pigmento de dióxido de titanio tipo Rutilo, 1,2 partes en peso de N-fenil-etil-ditiocarbaminato de cinc, se elabora a un polvo, como anteriormente descrito y se aplica sobre chapas según el procedimiento EPS. Después de cocinar (30 minutos, 180°C) se obtienen revestimientos que en espesores de capa de

30.

385563

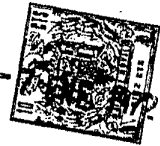


60 - 80 μ son duros y muestran un buen brillo. Poseen excelente adhesión y una elasticidad de 10 mm. en el hundimiento según Erichsen.

N O T A

5. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada con el número y fecha siguiente en Alemania, nº P 19 57 483.5 de 15 de noviembre de 1.969, accogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años, sobre:
10. PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE AGENTES DE REVESTIMIENTO PULVERULENTOS, FORMADORES DE PELÍCULA Y TERMOENDURECIBLES; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento de obtención de agentes de revestimiento pulverulentos, formadores de película y termocendurecibles, a temperaturas por encima de unos 130°C, preferentemente entre unos 150° y unos 210°C, caracterizado porque comprende mezclar poliésteres con grupos hidroxilo, que funden entre unos 40° y unos 90°C, con poliisocianatos amasados por ϵ -caprolactam, en caso dado, en presencia de catalizadores, y con ultracalcios convencionales.
20. 2.- Procedimiento de obtención de agentes

MCE



de revestimiento pulverulentos, formadores de película y termoendurecibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Este Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

- 7/ENE. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. p. Firmado por GARCIA BRAYO

mE