

407126

25



P.- 51.998

P 1894 SPA

407126

F.E. 16-12-74

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.<sup>2</sup>: C09D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ,  
N.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
EN POLVO CURABLES POR CALOR.

(Clase Internacional C09d)

2.4.73

407126

COMPOSICION EN POLVO PARA RECUBRIMIENTOS



5 La invención se refiere a una composición en polvo para recubrimientos, adecuada para aplicar un recubrimiento con un acabado mate.

10 Se sobrentiende que el acabado mate comprende un aspecto mate, semimate y de tipo sedoso de la película acabada; las películas mates tienen 25 % de brillo, las películas semimates tienen de 25 a 40 % de brillo, y las películas de tipo sedoso tienen de 40 a 65% de brillo, según determinado de acuerdo con Lange a 45°/45° de ángulo.

15 Sabido es que pueden hacerse películas con un acabado mate a partir de composiciones en polvo para recubrimientos, en las cuales el aglutinante y el pigmento (o un agente deslustrador tal como la sílice microfina) han sido mezclados en seco; una diferencia en peso específico de los componentes mezclados en seco, y una diferencia en adherencia a la superficie causan grandes variaciones inacceptables; además, por estas causas, el exceso de polvo que se recupera de la operación de recubrimiento tiene una composición que es diferente de la del material de partida, y, por consiguiente, no puede usarse de nuevo sin una nueva formulación, cara y engorrosa.

20

25

31.10.72

407126

-4 NOV



Otro método conocido para preparar

5 polvos de recubrimiento comprende el mezclar los in-  
gredientes (aglutinante, pigmentos, productos de re-  
lleno) a la temperatura de reblandecimiento, o a una  
temperatura superior, del aglutinante, con lo cual se  
asegura una completa humectación de los pigmentos y  
productos de relleno por el aglutinante fundido.  
Los polvos así preparados dan películas lustrosas,  
que son deseadas para ciertos fines, por ejemplo,  
10 para artículos pequeños; en cambio, para otros fines,  
por ejemplo para recubrimientos sobre grandes super-  
ficies, se requiere a menudo un acabado mate, para  
evitar la incómoda reflexión luminosa o para mejorar  
la suavidad de aspecto. Los agentes deslustradores  
15 tales como las sílices microfinas utilizadas en com-  
posiciones de recubrimiento a base de disolventes no  
pueden emplearse en las composiciones en polvo para  
recubrimiento mezcladas por fusión, ya que son dema-  
siados débiles, y se desintegran mecánicamente por  
20 la acción de cizallamiento en la masa fundida, alta-  
mente viscosa.

25 Se ha encontrado ahora que puede lo-  
grarse un acabado mate a partir de polvos endureci-  
bles térmicamente, mezclados por fusión o mezclados  
por molienda, mezclando en seco dos de tales polvos

31.10.72



que tienen una diferencia en composición tal que <sup>no</sup> ~~no~~ fueren considerablemente en el tiempo de formación de geles. Los componentes aglutinantes de los polvos son compatibles, y cada uno de los polvos, aplicado separadamente, dará como resultado una película plenamente lustrosa; es notable el hecho de que una mezcla preparada en seco de tales polvos dará un acabado mate.

5 El tiempo de formación de geles usado aquí es el tiempo en el cual una muestra de 2g de polvo, puesta sobre una placa caliente a una temperatura fija, superior a la temperatura de fusión del polvo, preferentemente, a 180° C., y manipulada allí con una pequeña espátula plana, formará geles, como aparece a partir de una dificultad repentinamente incrementada para manipular la masa fundida, y a partir del arrastre de filamentos cuando se levanta la espátula de la masa que está sobre la placa caliente. El tiempo de formación de geles (que puede determinarse con una precisión dentro del 5%) es una indicación de la velocidad de curado.

10 En general los polvos endurecibles termicamente contienen un aglutinante compuesto de una resina curable, sólida a la temperatura ambiente, y que funde por encima de 60°C., de un agente latente de curado, es decir, un agente de curado que no reac-

25 31.10.72

407126



ciona a temperatura ambiente con la resina sólida<sup>74</sup> endurecible termicamente, y que es también sólido a la temperatura ambiente y funde por encima de 60°C, y, ordinariamente, de un acelerador del cura  
5 do, que acelera la formación de geles y el curado de la resina endurecible termicamente por el agente de curado a temperaturas superiores al punto de fusión de la resina, preferentemente a temperaturas entre 120° C. El acelerador del curado puede ser  
10 sólido o líquido a la temperatura ambiente; la cantidad es ordinariamente tan pequeña que un acelerador líquido del curado no afecta desfavorablemente a las características de pulverización o al punto de fusión del polvo resultante.

15 La invención se refiere a una composición en polvo, curable por el calor, para preparar un recubrimiento con un acabado mate, que comprende (A) una resina curable, (B) un agente latente de curado para dicha resina, y (C) un acelerador  
20 del curado, polvo que es una mezcla en seco de dos polvos, (I) y (II), el polvo (I) que ha sido preparado mezclando por fusión o mezclando por molienda la resina (A), el agente de curado (B) y, opcionalmente, una pequeña cantidad de acelerador del cura-  
25 do (C), y el polvo (II) que ha sido preparado mez-

31.10.72



1972

clando por fusión o mezclando por molienda la resina  
(A), el agente de curado (B) y el acelerador del cu-  
rado (C), siendo tal la diferencia en cantidad de ace-  
lador (C) en los polvos (I) y (II) que el tiempo de  
5 formación de geles del polvo (II) es considerablemen-  
te más corto que el tiempo de formación de geles del  
polvo (I). El polvo (I) será mencionado también como  
polvo de curado lento, y el polvo (II) será menciona-  
do también como polvo de curado rápido. Generalmente  
10 la razón de los tiempos de formación de geles de los  
polvos (I) y (II) es 2 o superior a 2 cuando se desea  
un aspecto de tipo sedoso como mínimo y los polvos es-  
tán mezclados en seco en una razón en peso de 1 : 1;  
para un aspecto mate o semimate, esta razón de los  
15 tiempos de formación de geles es preferentemente 4 co-  
mo mínimo, y más preferentemente 7 como mínimo.

Al aplicar sobre una superficie y curar  
por calor tal mezcla de polvos, primeramente los pol-  
vos se fundirán y fluirán para formar una película fun-  
20 dida coherente. Como es posible explicación del efec-  
to de deslustre, suponemos que las partículas de polvo  
al fundirse no forman instantaneamente una substancia  
fundida homogénea, sino que forman primeramente una  
substancia fundida compuesta de microáreas. Las mi-  
25 croáreas procedentes del polvo de curado rápido for-

31.10.72



marían luego geles apreciablemente más aprisa que las microáreas procedentes del polvo de curado lento, lo que daría por resultado una microincompatibilidad, o una diferencia en índice de refracción, de esas micráreas, que se cree que es la causa del efecto de deslustre. Estas microáreas son visibles claramente al microscopio.

5  
10  
15  
20  
25

Cuanto mayor es la diferencia en contenido de acelerador del curado (C) en los polvos (I) y (II), tanto mayor será la diferencia en tiempo de formación de geles, y tanto mayor será la acción deslustradora en general, con tal que la cantidad total de acelerador del curado en la mezcla de los polvos (I) y (II) no sea excesiva.

La resina curable (A) es del mismo tipo en ambos polvos (I) y (II), por ejemplo, una resina acrílica endurecible termicamente, o una resina alquídica, o preferentemente una resina epoxídica.

Las resinas epoxídicas preferidas para los fines de la invención son los éteres poliglicidílicos del 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano que tienen una temperatura de reblandecimiento de Durrans entre 60°C y 140°C., preferentemente una temperatura de reblandecimiento entre 80°C

31.10.72

407126

-4



y 110°C. Semejante éter poliglicídico que tiene un punto de reblandecimiento entre 80°C y 110°C puede combinarse con cantidades inferiores, digamos menos del 30 % en peso, de éteres poliglicídicos similares que tienen otros puntos de reblandecimiento, por ejemplo, entre 60°C y 80°C., o entre 110°C y 160°C., en cuyo caso tal combinación puede usarse ya sea en el polvo (I), ya sea en el polvo (II), o en ambos polvos (I) y (II).

10 Cuando se usa una resina epoxídica como resina curable (A), el agente latente de curado (B) es preferentemente un derivado alifático de la guanidina, tal como la diciandiamida o la diciandiamidina, o un anhídrido de ácido policarboxílico  
15 tal como el anhídrido ftálico, el anhídrido tetracloroftálico, el anhídrido "Cloréndico" (anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo[2,2,1]-hepten-2,3-dicarboxílico), el dianhídrido piromelítico, el dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxí  
20 lico, el anhídrido trimelítico, y ésteres parciales de ellos con etilenglicol y glicerina; también pueden usarse mezclas de dos o más anhídridos de ácidos policarboxílicos. Otros agentes de curado son las aminas aromáticas tales como el p.p'-bis  
25 (aminofenil)-metano, la p.p'-bis(aminofenil)-sul

31.10.72



fona y la m-fenilendiamina, y los aductos de estas aminas aromáticas con monoepóxidos líquidos en una razón molar de 1 : 1 a 1 : 1,2. Estos agentes de curado y la razón a resina epoxídica en que se emplean preferentemente son conocidos en la técnica. Para una buena calidad del recubrimiento curado, se prefiere utilizar en ambos polvos (I) y (II) un agente de curado de naturaleza similar, y utilizar la misma, o esencialmente la misma, razón en peso de agente de curado a resina epoxídica en ambos polvos (I) y (II).

Los aceleradores del curado (C) para usar en un polvo a base de resina epoxídica pueden ser aminocompuestos tales como la bencil-dimetil-amina, el imidazol, el 2-metil-imidazol, el 2-metil-4-etil-imidazol, el 2-etil-4-metil-imidazol; aductos de imidazoles con monoepóxidos o poliepóxidos, tales como los aductos de los imidazoles mencionados anteriormente con el "Cardura" E (éster glicidílico de una mezcla de ácidos monocarboxílicos, alifáticos, saturados, de cadenas C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> ramificadas; "Cardura" es una marca comercial registrada), o con poliéteres glicidílicos de fenoles polihídricos; sales de aminas tales como el octanoato de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol, o los ace

31.10.72



tatos, lactatos o tartratos de compuestos del imidazol; sales de amonio cuaternario tales como el cloruro de bencil-trimetil-amonio; sales estannosas tales como el octanoato estannoso o el estearato estannoso; compuestos de fósforo tales como fosfinas orgánicas y haluros de fosfonio cuaternario; y sales de ácidos carboxílicos con metales alcalinos tales como los benzoatos, naftenatos o estearatos de litio, sodio o potasio. Las sales alcalinas aceleran específicamente el curado de las resinas epoxídicas con anhídridos de ácidos policarboxílicos, mientras que los otros aceleradores pueden usarse en combinación con los derivados alifáticos de la guanidina, preferentemente en combinación con la dicianidamida, así como con anhídridos de ácidos policarboxílicos y aminas aromáticas.

La cantidad total de acelerador (C) en el polvo combinado (I)  $\pm$  (II) es ordinariamente pequeña, por ejemplo de 0,5 a 4 Partes en peso por 100 partes en peso de resina epoxídica.

Para un efecto óptimo de deslustre se prefiere no tener acelerador del curado en el polvo (I), o sólo una pequeña cantidad, digamos menos del 25% de la cantidad total de acelerador empleada en la mezcla final de los polvos (I) y (II). Como

31.10.72

407126



el tiempo de formación de geles depende de la presencia, o de la cantidad, de acelerador, esto quiere decir en otras palabras que los tiempos de formación de geles de los polvos (I) y (II) deben diferir considerablemente para obtener el mejor efecto de deslustre. Para polvos de resina epoxídica curados con diciandiamida, la diferencia en tiempos de formación de geles (a 180°C) de los polvos (I) y (II) es preferentemente del orden de 400 segundos o más, para obtener películas mates, con los polvos (I) y (II) mezclados en una razón en peso de 1 : 1 aproximadamente. Si la diferencia en tiempos de formación de geles es inferior a 400 segundos, pueden prepararse películas semimates y películas de tipo sedoso.

Las películas semimates y de tipo sedoso pueden prepararse también mezclando los polvos (I) y (II), que tienen una diferencia en tiempos de formación de geles, en otras razones en peso diferentes a 1 : 1; la mejor forma de obtener un control cuidadoso del valor de brillo en emplear el polvo (II) en exceso por encima de 1 : 1 de la razón de polvos (II) a (I) es bastante gradual, en tanto que la pendiente del brillo con razones de los polvos (II) a (I) inferiores a 1 : 1 es bastante empinada. Un margen de razones en peso de los polvos (I) y (II)

31.10.72



entre 2:1 y 1:5 proporcionará generalmente un cambio gradual de los valores de brillo desde el mate hasta el tipo sedoso, a través del semimate.

5 Debe quedar claro que puede obtenerse una gran variedad de efectos de deslustre mezclando en seco polvos (I) y (II), de diversos contenidos en acelerador, en diversas proporciones según reseñadas anteriormente.

10 La invención ha sido descrita ampliamente con respecto al uso de resinas epoxídicas como resina curable (A). Sin embargo, debe quedar claro que también puede emplearse la misma característica inventiva con otras resinas curables, tales como una  
15 resina acrílica endurecible termicamente, o una resina alquídica, con el uso de agentes de curado (agentes reticuladores) y de aceleradores apropiados para tales resinas.

20 Los polvos (I) y (II) pueden contener también aditivos usuales, tales como pigmentos, productos de relleno, agentes reguladores de la fluidez agentes contra la formación de cráteres, y aditivos similares. Las cantidades de tales aditivos son preferentemente las mismas en los polvos (I) y (II); los aditivos pueden ser incorporados convenientemente  
25 en las masas de polvos (I) y (II) durante la mez-

31.10.72

407126

-4 NOV



cla por fusión o la mezcla por molienda.

Los polvos (I) y (II), mezclados por fusión o mezclados por molienda conforme a las anteriores enseñanzas (y después de la mezcla, enfriados, pulverizados y tamizados hasta el tamaño deseado de partículas), tienen prácticamente las mismas características de peso específico, de captura y adhesivas. Por consiguiente, no se separarán fácilmente en diferentes proporciones a partir de la mezcla cuando se aplican conforme a las técnicas usuales, tales como técnicas de recubrimiento en lecho fluidizado, y técnicas de recubrimiento por aspersión de polvos, tales como la pulverización a la llama, la pulverización por insuflación de aire, o el recubrimiento por rociado electrostático de polvos.

Los polvos separados (I) y (II) pueden prepararse, como es conocido en la técnica, mezclando los ingredientes en un mezclador de paletas en forma de Z calentado, sobre rodillos calientes o en un extrusor; los extrusores ofrecen la ventaja de un tiempo de mezcla por fusión muy corto, de modo que pueden emplearse para preparar grandes cantidades de formulaciones que son difíciles de componer en un mezclador de paletas en forma de Z. Luego, el sólido enfriado puede ser molido (por ejemplo, en un molino de

31.10.72



discos con púas) y tamizado para obtener un polvo del tamaño de partículas deseado; por ejemplo, de diámetro inferior a 0,325 mm. para usar en un equipo de lecho fluidizado, entre 0,074 y 0,325 mm. de diámetro para usar en un lecho fluidizado electrostático, y de diámetro inferior a 0,074 mm. para el rociado electrostático.

Los polvos (I) y (II) así preparados pueden mezclarse, en las proporciones adecuadas, en un aparato apropiado de mezcla en seco; como las razones en peso para la mezcla y el peso específico no difieren esencialmente, una primera mezcla en cualquier tipo mezclador en seco, seguida de una mezcla fina en un molino mezclador, o medios similares de mezcla tales como los conocidos en la técnica, será suficiente.

La invención se ilustra con ejemplos. Las partes en ellos son partes en peso.

Los componentes utilizados en los ejemplos son : Poliéter E: un éter poliglicidílico del 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, que tiene un peso epoxídico equivalente de 970, una temperatura de reblandecimiento de Durrans de 98°C. K 10: un catalizador de amina terciaria; punto de fusión, 79°C; contenido en nitrógeno, 10% en peso.

31.10.72

407126

4 NOV.

EJEMPLO I

Se prepararon dos polvos mezclando por fusión los componentes de una amasadora de la  
 5 boratorio Buss-Ko a 90°C, y enfriando, moliendo y tamizando la mezcla hasta un tamaño de partículas inferior a 75 micras. La composición de los polvos era (en partes en peso).

10		<u>Polvo T17</u>	<u>Polvo X17</u>
	Poliéter E	61	61
	TiO <sub>2</sub>	31	31
	Monital B30H	2,0	2,0
	Aerosil 380	0,3	0,3
15	Modaflow (agente regulador de la fluidez)	0,25	0,25
	Diclandiamida	2,7	2,7
	K10	-	0,915

20 El polvo T17 es un polvo de curado lento; el polvo X17 es un polvo de curado rápido.

Los polvos T17 y X17 fueron mezclados en seco, a temperatura ambiente, según razones en peso que variaban desde 5:1 hasta 1:5. Las mezclas -y también los mismos polvos T17 y X17- se  
 25

31.10.72



aplicaron por rociado electrostático sobre paneles de acero laminado en frío, desengrasados, y se secaron en estufa a 180°C durante 15 minutos, salvo que se indique de otro modo. También se determinó el tiempo de formación de geles de todos los polvos. Los resultados se dan en la Tabla I

TABLA I

Polvos. razón en peso	Tiempo de forma- ción de geles, a 180°C (segundos)	Brillo % (Lange, 45°/45°)	Penetra- ción lén- ta de Erichsen (mm)	Impacto de Erichsen (mm)
T17	560	180 <sup>**</sup>	>8 <sup>**</sup>	>7 <sup>**</sup>
T17/X17 5 : 1	425	30	>8	5
T17/X17 4 : 1	360	23	>8	3
T17/X17 3 : 1	300	20	>8	6
T17/X17 2 : 1	215	18	>8	2
T17/X17 1 : 1	125	25	7,5	<1
T17/X17 1 : 2	95	45	4,4	<1
T17/X17 1 : 3	87	56	4	<1
T17/X17 1 : 4	75	67	>8	2
T17/X17 1 : 5	70	68	>8	2
X17	65	100 <sup>***</sup>	>8 <sup>***</sup>	2 <sup>**</sup>

\* programa de curado = 30 minutos a 180°C

\*\*\* programa de curado = 7 minutos a 180°C

31.10.72

407126



EJEMPLO 2

5 En el ejemplo 1 se indicó la relación que existe entre los tiempos de formación de geles de un polvo de curado rápido y uno de curado lento y el brillo (cuando está curado) de una mezcla efectuada en seco de los dos. Las propiedades globales de los recubrimientos curados fueron bastante aceptables, aunque el impacto de Erichsen fué bajo en el margen de las razones de 1 : 1 a 1 : 3, un margen en donde el cambio de deslustre con la composición es bastante moderado y, por consiguiente, bastante atractivo. Este ejemplo mostrará cuán incrementados valores de impacto pueden obtenerse (para valores de deslustre bajos) incorporando pequeñas cantidades de catalizador en el polvo componente de curado lento.

10

15

20 Dos polvos, U17 y W17, fueron preparados como se describió para el T 17 en el Ejemplo 1, teniendo cada uno la misma composición que el T17, pero conteniendo adicionalmente:

U17: + 0,15 partes en peso de K10

W17: + 0,61 partes en peso de K10

Luego se prepararon dos polvos mezclados en seco:

31.10.72

# 407126

U17/X17 en una razón en peso de 1 : 1 y  
U17/W17 en una razón en peso de 1 : 1.

5 El U17 contiene una pequeña cantidad de catalizador, y es un polvo de curado lento (tiempo de formación de geles, largo); el W17 es un polvo de curado rápido (tiempo de formación de geles, corto).

10 Las mezclas se valoraron como en el Ejemplo I, con los siguientes resultados (los valores para el U17 y el W17 separadamente se dan a efectos comparativos)

TABLA II

15 Polvos, razón en peso	Tiempo de formación de geles, a 180°C (segundos)	Brillo, % (Lange, 45°/45°)	Penetración lenta de Erichsen (mm)	Impacto de Erichsen (mm)
20 U17	483	100	>8	7
U17/W17 1 : 1	182	54	>8	6
W17	92	98	>8 <sup>x</sup>	5 <sup>x</sup>
U17/X17 1 : 1	105	45	>8	3

<sup>x</sup> programa de curado: 10 minutos a 180° C.

25  
31.10.72

407126

-4

EJEMPLO 3

Se preparan dos polvos mezclando por fusión los componentes en una amasadora de laboratorio Buss-Ko a 85°C, y enfriando, moliendo y tamizando la mezcla hasta un tamaño de partículas inferior a 75 micras. La composición de los polvos era (en partes en peso).

	Polvo A	Polvo C
Poliéter E	118,6	118,6
TiO <sub>2</sub>	20	20
Anhídrido trimelítico	21,2	21,2
Benzoato de litio (Catalizador)	0,1	2,5
Modaflow	8,6	8,6

Los tiempos de formación de geles a 180°C fueron 94 y 46 segundos, respectivamente.

Los polvos A y C fueron mezclados en seco en una razón en peso de 1:1 (polvo A/C). La mezcla - y también los polvos A y C - se rocian electrostáticamente sobre paneles de acero laminado en frío, desengrasados, y se secaron en estufa a 180°C durante 15 minutos. Los valores de brillo fueron:

Polvo	Brillo (%; Lange, 45°/45°)
A	100
A/C	53
C	100

21.10.72

407126



La presente solicitud que corresponde  
a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 1 de octu-  
bre de 1.971, bajo el número 45 791/71, se acoge a los  
beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
5 Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención, propia y nueva  
15 que se presentan a continuación, para que sean objeto  
de esta solicitud de Patente de Invención en España por  
VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación  
de composiciones en polvo, curables por calor, para  
20 preparar un recubrimiento con un acabado mate, que com-  
prende (A) una resina curable, (B) un agente latente de  
curado para dicha resina, y (C) un acelerador del cura-  
do, que comprende mezclar en seco dos polvos, (I) y (II),  
el polvo (I) que ha sido preparado mezclando por fusión  
25 o mezclando por molienda la resina (A), el agente de curado

2.4.73





6.- Un procedimiento según reivindicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resina curable (A) es una resina epoxídica.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en donde la resina epoxídica es un éter poliglicídico del 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, que tiene una temperatura de reblandecimiento de Durrans comprendida entre 60°C. y 140°C.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en donde el agente latente de curado (B) es un derivado alifático de la guanidina.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en donde el agente latente de curado (B) es un anhídrido de ácido policarboxílico.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde el acelerador del curado (C) es un aminocompuesto.

20 11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde el acelerador del curado (C) es una sal alcalina de un ácido carboxílico.

25 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el agente latente de curado (B) es la dicianidamida, y la diferencia en tiempos de formación de geles a 180°C. de los polvos (I) y (II) separados es del orden de 400 segundos.

2.4.73

407126

25



13.- Procedimiento para la preparación de composiciones en polvo curables por calor.

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

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

25 APR. 1973

Madrid,

F.A.

Alfonso de Elizaburo  
Por Poder

2.4.73

JGM/.

- 23 -