

Int. Cl.: C 09 D

411231

411231

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY

RESIDENCIA: THE AMERICAN ROAD; DEARBORN.-MICHIGAN

Estados Unidos

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSI-
CION DE REVESTIMIENTO EN POLVO

Prioridad: Patente estadounidense n.º 223.746 del 4-2-72

411231 -2



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

Los antecedentes de esta invención se comprenderán mejor haciendo referencia a la solicitud de patente estadounidense número de serie 172.229, presentada el 16 de Agosto de 1971 sobre mejoras en Composiciones de Revestimientos en Polvo conteniendo agentes reticulantes terminados en grupos carboxi, denominada en adelante solicitud anterior.

10

Esta solicitud anterior fué presentada a nombre de Santokh S. Labana y Yun Feng Chang y pertenece a la Ford Motor Company Inc., concesionario de esta solicitud. La memoria de la solicitud anterior nº 172.229 se incorpora a ésta a título de referencia y forma parte de la misma.

15

La solicitud anterior se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo que contienen agentes reticulantes terminados en grupos carboxi. En especial, la solicitud anterior describe composiciones de revestimiento en polvo donde los principales ingredientes son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insaturado, (b) un polímero terminado en grupos carboxi como el formado cuando se produce un éster por reacción de un peso equivalente de una resina epoxi con 1,5 a 3 pesos equivalentes de un ácido dicarboxílico saturado y (c) otros materiales utilizados para formar una composición de revestimiento en polvo como un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y similares. La solicitud anterior describe todos los diversos materiales empleados en estas composiciones de revestimiento en polvo e indica los intervalos específicos de temperaturas de transición vítrea y de pesos mo-

20

25

30

411231



1 leculares para los materiales como los copolímeros utiliza-
dos en las composiciones de revestimiento en polvo. Como to-
da la descripción de la solicitud anterior se incluye aquí
a título de referencia, no emprenderemos aquí ninguna discu-
5 sión detallada de los ingredientes principales de estas com-
posiciones en polvo.

La presente solicitud describe una mejora en el mé-
todo de formulación de una composición de revestimiento en
polvo individual como las descritas en la solicitud ante-
10 rior, de tal forma que puede conseguirse un revestimiento
más uniforme y lustroso mediante la utilización de la com-
posición. En particular, se ha encontrado que si los ingre-
dientes se mezclan de una forma única, el revestimiento con-
seguido mediante esta composición de revestimiento posee
15 características superficiales mejoradas, brillo superior y
más riqueza de color sobre incluso los buenos revestimientos
obtenidos a partir de las composiciones formuladas de acuer-
do con las enseñanzas de la solicitud anterior.

En la solicitud anterior, el procedimiento descri-
to para formular una composición individual es tal que to-
dos los ingredientes de la composición se mezclan entre sí
en una sola operación. Se indica que es necesaria una reac-
ción previa para formar el éster terminado en grupos carbo-
25 xi utilizado como uno de los ingredientes. También se indi-
ca la conveniencia de una reacción previa para producir el
copolímero por reacción de los monómeros deseados, que son acrilato
o metacrilato de glicidilo, para conseguir un copolímero con
la temperatura de transición vítrea y el peso molecular re-
30 queridos. Estudiando la solicitud anterior, se observará que

411231²



1 se obtienen buenos revestimientos preparando composiciones de revestimiento en polvo individuales en la forma allí descrita.

5 La composición de revestimiento en polvo de que se trata en esta solicitud son revestimientos constituidos en general por los siguientes ingredientes descritos: un prepolímero, un polímero terminado en grupos carboxi, un pigmento, un agente de control de la fluidez, un agente antiestático y un catalizador. Como se indica en la solicitud anterior, pueden obtenerse buenos revestimientos cuando los ingredientes se mezclan íntimamente entre sí en una operación
10 única. Es de la máxima importancia obtener una mezcla homogénea del prepolímero, el polímero terminado en grupos carboxi que actúa como agente reticulante y el pigmento utilizados en la composición.

15 Un objeto de esta invención es facilitar la homogeneidad de la mezcla del prepolímero y del agente de reticulación para dicha composición de revestimiento en polvo. Otro objeto de esta invención es preparar composiciones de
20 revestimiento en polvo que contienen agentes reticulantes terminados en grupos carboxi en las que los pigmentos empleados en las composiciones de revestimiento en polvo están íntima y uniformemente dispersados en el seno de la composición de revestimiento en polvo. Otro objeto de esta invención es proporcionar un método de preparación de una
25 composición de revestimiento en polvo que contiene un agente reticulante terminado en grupos carboxi, en la que el pigmento es dispersado uniformemente en el seno de toda la masa de la composición de revestimiento en polvo con una
30

411231²



1 cantidad mínima de esfuerzo y que da lugar a una composición de revestimiento en polvo que produce una superficie revestida de brillo y aspecto superiores.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un método de preparación de una composición de revestimiento en polvo y, más especialmente, a un método de preparación de una composición de revestimiento en polvo en el que los ingredientes principales son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insaturado; (b) un polímero terminado en grupos carboxi y (c) otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo, tales como un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y similares. En su aspecto más amplio, la invención describe el retraso de la mezcla del copolímero con por lo menos el polímero terminado en grupos carboxi hasta que por lo menos el pigmento ha sido mezclado íntimamente con el polímero terminado en grupos carboxi.

15 De acuerdo con las enseñanzas generales de esta invención, se efectúan las siguientes operaciones para preparar una composición de revestimiento en polvo. El polímero terminado en carboxi es inicialmente mezclado con el pigmento seleccionado para la composición de revestimiento en polvo, hasta que el pigmento está íntimamente dispersado en el polímero formando con ello una mezcla pigmentada. A continuación, la mezcla pigmentada se combina con los otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo y con el copolímero hasta que la mezcla pigmentada,

411231 - 2



1 el copolímero y los otros materiales están íntimamente dis-
persados unos en otros.

5 Como alternativa al camino antes mencionado, los
otros materiales pueden ser inicialmente mezclados con el
polímero terminado en grupos carboxi y el pigmento para for-
mar la mezcla pigmentada. A continuación, la mezcla pigmen-
tada se combina con el copolímero hasta que todos los mate-
riales están íntimamente dispersados unos en otros.

10 Si el polímero terminado en grupos carboxi seleo-
cionado para el agente reticulante es un éster terminado en
grupos carboxi producido por reacción de un peso equivalen-
te de una resina epoxi con 1,5 a 3 pesos equivalentes de un
ácido dicarboxílico saturado, el método de esta invención
15 puede ser puesto en práctica como sigue. Inicialmente se mez-
clan entre sí la resina epoxi, el ácido dicarboxílico y el
pigmento para formar una mezcla reaccionante. Esta mezcla
se hace reaccionar para formar un éster pigmentado termina-
do en grupos carboxi. El éster pigmentado terminado en gru-
20 pos carboxi es machacado para formar un polvo pigmentado y
el polvo pigmentado es mezclado con el copolímero y los
otros materiales utilizados para formar la composición de
revestimiento en polvo hasta que todos ellos están íntimamen-
te dispersados unos en otros. También en este caso, si se
25 desea, los otros materiales utilizados para formar la compo-
sición de revestimiento en polvo pueden ser incluidos en la
operación de mezclado inicial cuando la resina epoxi, el áci-
do dicarboxílico y el pigmento se mezclan entre sí para for-
mar la mezcla reaccionante.

30 Se observará que la esencia de la invención reside

41-1231



1 en que los pigmentos y, si se desea, los otros materiales
utilizados para formar la composición de revestimiento en
polvo, son inicialmente dispersados en el agente reticulante
antes de mezclar este último con el copolímero. La razón de
5 que esto aumente la calidad del revestimiento en polvo con-
seguido reside en que, por inclusión de los pigmentos en el
agente reticulante, se consigue una mejor dispersión de la
mayoría de los pigmentos orgánicos e incluso de los inorgá-
nicos.

10 DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

Una discusión general de los diversos materiales
que se emplean para formar las composiciones de revestimien-
to en polvo del tipo antes mencionado está descrita con de-
talle en la solicitud anterior número de serie 172.229, de
15 Estados Unidos. Las composiciones de revestimiento en polvo
discutidas en nuestra solicitud son las mismas discutidas
en la solicitud anterior y contienen los siguientes ingre-
dientes principales. Se forma un copolímero de acrilato de
glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilé-
nicamente insaturado. Este copolímero tiene una temperatura
de transición vítrea comprendida entre 40° y 90°C y un peso
20 molecular (\bar{M}_n) comprendido entre 2500 y 8500. El acrilato
de glicidilo o el metacrilato de glicidilo se encuentra ge-
neralmente en el copolímero final en una proporción de alre-
dedor del 8 % en peso como mínimo y no más del 30 % en peso
como máximo. En general, el polímero terminado en grupos
25 carboxi puede ser un éster de un ácido dicarboxílico y una
resina epoxi. El polímero terminado en grupos carboxi se
encuentra en una composición de revestimiento en polvo indi-

411231⁻²



1 vidual en la proporción de 0,8 a 1,1 grupos carboxílicos por cada grupo epoxi en el copolímero. Generalmente, el polímero terminado en grupos carboxi tiene un peso molecular comprendido entre 650 y 3000.

5 Los otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo individual son un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y similares. Estos materiales han sido discutidos con más detalle en la solicitud anterior.

10 El agente de control de la fluidez generalmente constituye del 0,5 al 4 % en peso de una composición de revestimiento en polvo individual. En estas composiciones de revestimiento en polvo se utiliza un catalizador en una proporción del 0,1 al 1,0 % en peso. En la composición se incluye un agente antiestático en una proporción de 0,5 a 1,0 % en peso. En cada una de las composiciones se incluyen pigmentos en la proporción de 6 a 35 % en peso aproximadamente, según el pigmento utilizado.

15
20 Habiendo descrito en general los diversos materiales que se emplean en la formulación de las composiciones de revestimiento en polvo, incluimos una pluralidad de ejemplos para ilustrar los diversos métodos de preparación de la composición de revestimiento en polvo de acuerdo con las enseñanzas de esta invención.

25 EJEMPLO 1

30 Se prepara un polímero terminado en carboxi de la siguiente forma. En un vaso de acero inoxidable de 500 ml, provisto de una camisa de calefacción, se cargan 500 g de Epon 1001 (equivalente epóxido 500). La resina epoxi se calienta a 110°C. A medida que se agita la resina epoxi, se



1 agregan 194 g de ácido azelaico. Después de un tiempo de
reacción de 30 minutos, se obtiene una mezcla homogénea. La
mezcla de resina, solamente semi-reaccionada, se vierte en
una bandeja de aluminio y se enfría. La mezcla sólida se pul-
5 veriza hasta que atraviesa un tamiz de 100 mallas mediante
el uso de una mezcladora. La resina de la mezcla solamente
ha semi-reaccionado debido a que si hubiera reaccionado por
completo no podría ser pulverizada.

10 Se mezclan entre sí los monómeros, 15 % en peso de me-
taacrilato de glicidilo, 45 % en peso de metacrilato de meti-
lo y 40 % en peso de metacrilato de butilo. En la mezcla de
monómeros se disuelve 3 % en peso de un catalizador, 2,2'-
15 azo-bis(2-metilpropionitrilo) (AIBN). La mezcla se agrega
lentamente sobre 100 partes de tolueno a reflujo, que se
agita fuertemente en atmósfera de nitrógeno. En la parte
superior de la vasija de tolueno se coloca un condensador
para condensar los vapores de tolueno y devolverlos a la va-
sija. La mezcla de monómeros se agrega a través de una válvu-
la reguladora y la velocidad de adición se controla para man-
20 tener una temperatura de reflujo (109-112°C) con solamente
una pequeña fracción de calor proporcionada desde un calenta-
dor externo. Una vez completada la adición de la mezcla de
monómeros, se mantiene el reflujo mediante una fuente exter-
na de calor durante 3 horas más.

25 La solución se vierte en unas bandejas de acero inoxi-
dable de poco fondo. Estas bandejas se introducen en una es-
tufa de vacío y el disolvente se evapora de las mismas. A me-
dida que se separa el disolvente, la solución de copolímero
se vuelve más concentrada. La temperatura de la estufa de va-
30 cío se eleva hasta unos 110°C. Se continúa secando hasta que

411231²



1 el contenido en disolvente del copolímero es inferior al
3 %. Se enfrían las bandejas y el copolímero se recoge y
muele hasta que atraviesa un tamiz de 20 mallas. El copo-
límico tiene una temperatura de transición vítrea de 53°C
5 y un peso molecular (\bar{M}_n) de 4000.

Se mezclan en seco 70 partes en peso del polímero
terminado en grupos carboxi preparado en la forma descrita
con 30 partes en peso de dióxido de titanio, en un molino
de bolas y durante 2 horas, para obtener un polvo fino. El
10 polvo mezclado seco se muele a rodillos sobre rodillos ca-
lientes (50-60°C) durante 10 minutos. Esta mezcla molida
se enfría y tritura para obtener pequeñas partículas que
atraviesan un tamiz de 20 mallas.

Se mezclan 100 partes en peso del copolímero de me-
15 tacrilato de glicidilo obtenido en la forma descrita con
100 partes en peso de una mezcla de dióxido de titanio y
polímero terminado en grupos carboxi formada como se ha des-
crito, 0,5 partes de poli(acrilato de laurilo) ($\bar{M}_n = 10000$)
20 que sirve como agente de control de la fluidez y 0,2 partes
de bromuro de tetrabutylamonio que sirve como agente anti-
estático y como catalizador de la composición de revesti-
miento en polvo. Después todos los materiales se mezclan en
un molino de bolas durante 2 horas para obtener un polvo fi-
25 no que atraviesa un tamiz de 140 mallas.

El polvo fino se extruye a través de una extrusora
de 0,75" (19,0 mm) que opera a una velocidad del husillo
de 80 rpm y a una temperatura de 105°C. La mezcla fundida
que sale de la extrusora se recoge a la temperatura ambien-
30 te para solidificarla. La mezcla solidificada se muele hasta

411231-2



1 un polvo fino que atraviesa un tamiz de 140 mallas. Este polvo es una composición de revestimiento en polvo y ha sido preparado de acuerdo con las enseñanzas de esta invención.

5 El polvo obtenido se pulveriza sobre un panel de acero eléctricamente conectado a tierra utilizando una pistola pulverizadora electrostática de polvo que opera a un voltaje de carga de 50 KV. Después de la pulverización, el panel se cuece a una temperatura de 170°C durante 20 minutos. El revestimiento obtenido sobre el panel tiene un aspecto excelente, un gran brillo y buenas propiedades globales.

10 EJEMPLO 2

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que se mezclan 0,5 partes en peso del poli(acrilato de laurilo) y 0,2 partes en peso del bromuro de tetrabutilamonio con las 30 partes en peso del dióxido de titanio y las 70 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi en el molino de bolas. El polvo mezclado seco así conseguido se muele en un molino de rodillos calientes (50 a 20 60°C), se enfría y se tritura en la forma descrita en el Ejemplo 1.

Una cantidad medida de 101 partes en peso de la mezcla antes obtenida se combina con 100 partes en peso del polímero metacrilato de glicidilo en la forma descrita en el 25 Ejemplo 1. La composición de revestimiento en polvo obtenida se aplica a un panel de ensayo como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se alcanzan las mismas características deseables.

EJEMPLO 3

30 Este ejemplo ilustra el procedimiento de esta invención en el que los pigmentos se agregan al polímero termina-

411231

2



1 do en grupos carboxi mientras está siendo preparado este último.

5 En un mezclador de cuchillas sigma se cargan 500 g de resina epoxi Epon 1001 y se calienta a 80°C. Después de que la resina epoxi se ha fundido, se añaden a la misma 288 g de dióxido de titanio y la temperatura se eleva hasta 110°C. El pigmento se agrega gradualmente para obtener una buena dispersión en la resina epoxi. Cuando se ha agregado la totalidad del pigmento, se continúa mezclando el pigmento y la resina epoxi durante 20 minutos. Después se añaden 10 194 g de ácido azelaico y se continúa mezclando este material durante otros 30 minutos para obtener un polímero terminado en grupos carboxi con los pigmentos bien dispersados en el mismo. La mezcla se descarga del mezclador de cuchillas 15 sigma, se enfría y se tritura en la forma descrita en el Ejemplo 1.

20 Se mezclan 98 partes en peso de la mezcla pigmentada con 100 partes del copolímero de metacrilato de glicidilo formado por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La mezcla produce una composición de revestimiento en polvo. Esta última se aplica a unos paneles de ensayo y el revestimiento conseguido sobre los mismos posee buenas características superficiales y un brillo muy alto.

EJEMPLO 4

25 Se mezclan simultáneamente en un molino de bolas, durante 2 horas, 500 g de resina epoxi Epon 1001, 194 g de ácido azelaico y 288 g de dióxido de titanio. El polvo mezclado seco se carga en un mezclador de cuchillas sigma caliente para su reacción. Se continúa mezclando durante 30 30 minutos mientras transcurre la reacción. La temperatura

411231²



1 se mantiene a 110-120°C en el mezclador. La mezcla se des-
carga del mezclador, se enfría y se tritura en la forma des-
crita en el Ejemplo 1.

5 El material polimérico terminado en grupos carboxi,
pigmentado, así producido se emplea en combinación con el
copolímero de metacrilato de glicidilo descrito en el Ejem-
plo 3.

10 La composición de revestimiento en polvo conseguida
se aplica a los paneles de ensayo. El revestimiento sobre
los paneles tiene un alto brillo y un acabado superficial
superior.

EJEMPLO 5

15 Se sigue también el procedimiento del Ejemplo 4 a ex-
cepción de que el aditivo, 2 partes en peso de bromuro de
tetrabutilamonio y 5 partes en peso de poli(acrilato de lau-
rilo), también se mezcla con la resina epoxi Epon 1001, el
ácido azelaico y el dióxido de titanio en la etapa de mez-
clado inicial. El resto del procedimiento es igual al Ejem-
plo 4. La composición de revestimiento en polvo conseguida
20 se aplica a unos paneles de ensayo y el revestimiento resul-
tante es de calidad superior y posee excelentes caracterís-
ticas superficiales.

EJEMPLO 6

25 En un molino de bolas se mezclan durante 2 horas
100 partes en peso del copolímero de metacrilato de glicidi-
lo y 30 partes en peso del pigmento dióxido de titanio. Des-
pués la mezcla se extruye para obtener una dispersión de pig-
mento en el prepolímero. En un molino de bolas se mezclan
30 durante 2 horas 130 partes en peso de esta mezcla, 70 partes

411231-2



1 en peso del polímero terminado en grupos carboxi formulado
como se ha descrito en el Ejemplo 1, 0,2 partes en peso de
bromuro de tetrabutylamonio y 0,5 partes en peso de poli-
5 (acrilato de laurilo). El polvo mezclado seco se extruye y
se trata en la misma forma descrita en el Ejemplo 1 para ob-
tener una composición de revestimiento en polvo. Esta última
se aplica a unos paneles de ensayo y se cuece de acuerdo
con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

10 Los exámenes microscópicos del polvo antes de su apli-
cación ponen en evidencia un escaso mezclado del prepolíme-
ro de metacrilato de glicidilo y el polímero terminado en
grupos carboxi debido al aumento de viscosidad del polímero
de metacrilato de glicidilo como resultado de la dispersión
15 de los pigmentos en el mismo. El revestimiento curado obte-
nido a partir de este polvo presenta mal aspecto y poco bri-
llo. El revestimiento es fragil y fácilmente se desintegra
en los disolventes comunes.

EJEMPLO 7

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. Sin embargo,
la formación del copolímero comienza con una mezcla de monó-
meros que contiene 8 % en peso de metacrilato de glicidilo,
52 % en peso de metacrilato de metilo y 40 % en peso de me-
tacrilato de butilo. Se emplea 3 % en peso del catalizador
25 AIBN. Cuando se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, el co-
polímero resultante tiene una temperatura de transición ví-
trea de 58°C y un peso molecular de 4000.

30 Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi de
la siguiente forma. En un vaso de acero inoxidable de 500 ml,
provisto de una camisa de calefacción, se cargan 195 g de

411231 *2



1 Epon 1002 (equivalente epóxido 650). La resina epoxi se ca-
lienta hasta que se funde. Mientras se agita la resina epo-
xi, se añaden 60 g de ácido azelaico y 0,5 g de yoduro de
5 tetrabutylamonio. El tiempo de adición es 30 minutos y la
agitación se mantiene de forma que se obtiene una mezcla ho-
mogénea. Después la mezcla de resina se calienta a 150°C du-
rante una hora. La mezcla de resina se vierte en una bandeja
de aluminio y se enfría. El éster epoxi sólido, terminado en
grupos carboxi, se pulveriza en un mezclador hasta que atra-
viesa un tamiz de 100 mallas.

10 En un molino de bolas se mezclan durante 2 horas en
seco 43 partes en peso del polímero terminado en grupos car-
boxi preparado en la forma descrita con 30 partes en peso de
15 dióxido de titanio, hasta obtener un polvo fino. El polvo
mezclado seco se muele a rodillos sobre rodillos calientes
(50-60°C) durante 10 minutos. Esta mezcla molida se enfría
y tritura para obtener pequeñas partículas que atraviesan
un tamiz de 20 mallas.

20 Se mezclan 105 partes en peso del copolímero producido
con los mismos ingredientes adicionales descritos en el Ejem-
plo 1 a excepción de que se utilizan 73 partes del polvo pig-
mentado terminado en grupos carboxi, antes preparado. Estos
materiales se transforman en la forma descrita en el Ejemplo
25 1 para producir una composición de revestimiento en polvo. La
calidad de los paneles pintados obtenidos después de la apli-
cación del revestimiento en polvo a diversos materiales es
aproximadamente igual a la conseguida en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 8

30 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente com

411231-2



1 posición: 20 % en peso de metacrilato de glicidilo, 40 %
en peso de metacrilato de metilo y 40 % en peso de metacri-
lato de butilo. A partir de esta mezcla de monómeros se for-
ma un copolímero por el procedimiento indicado en el Ejem-
5 plo 1. En este caso, se añade 1 % en peso del catalizador
AIBN. El copolímero producido tiene una temperatura de tran-
sición vítrea de 51°C y un peso molecular de 8500.

Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi
como se ha descrito en el Ejemplo 7. Sin embargo, en este
10 caso se hacen reaccionar 650 g de Epon 1002 (equivalente
epóxido 650) con 194 g de ácido azelaico. Después de la for-
mación del polímero terminado en grupos carboxi, una parte
del mismo (118 partes en peso) se mezcla en seco con 15 par-
tes de dióxido de titanio y 10 partes de azul marino en un
15 molino de bolas, durante 2 horas, para obtener un polvo fi-
no. El polvo mezclado en seco se pasa por una extrusora mez-
cladora con una temperatura del tambor de 70-80°C y a una
velocidad del husillo de 80 rpm y una temperatura del tro-
quel de 65°C. Esta mezcla de la extrusora se enfría y tri-
tura para obtener pequeñas partículas que atraviesan un ta-
miz de 20 mallas.

Se añaden 100 partes en peso del copolímero a los
siguientes materiales: 143 partes en peso del polímero ter-
minado en grupos carboxi y pigmentado, 0,1 partes en peso de
25 cloruro de tetrabutilamonio y 4 partes en peso de poli(acri-
lato de butilo) (\bar{M}_n) = 9000.

Los ingredientes anteriores se mezclan entre sí y
se aplican a unos paneles de ensayo por el procedimiento
del Ejemplo 1. El revestimiento obtenido sobre cada panel
30 de ensayo después de curar la composición de revestimiento

411231



1 en polvo a una temperatura de 170°C durante 10 minutos, es de buena calidad y es equivalente a los revestimientos obtenidos mediante las enseñanzas del Ejemplo 1.

EJEMPLO 9

5 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidilo, 20 % en peso de acrilato de butilo y 65 % en peso de metacrilato de metilo. La mezcla de monómeros se hace reaccionar en la forma descrita en el Ejemplo 1 para producir un copolímero.
10 Se emplea 4 % en peso del catalizador AIBN para hacer reaccionar la mezcla de monómeros para formar el copolímero. Este último tiene una temperatura de transición vítrea de 65°C y un peso molecular de 3000.

15 Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi como se ha descrito en el Ejemplo 7. Sin embargo, en este caso se hacen reaccionar 650 g de Epon 1002 (equivalente epóxido 650) con 194 g de ácido azelaico.

20 Se mezclan en seco 85 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi con 7 partes en peso de verde de ftalocianina y 10 partes en peso de dióxido de titanio, en un molino de bolas durante 2 horas, para obtener un polvo fino. El polvo mezclado seco se muele a rodillos sobre rodillos calientes (50-60°C) durante 10 minutos. Esta mezcla molida se enfría y tritura para obtener pequeñas partículas
25 que atraviesan un tamiz de 20 mallas.

30 Se añaden 100 partes en peso del copolímero obtenido a los siguientes materiales: 102 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi y pigmentado, 0,1 partes en peso de trietilendiamina, 0,5 partes en peso de cloruro de

411231²



1 tetraetilamonio y 2 partes en peso de poli(metacrilato de laurilo) ($\bar{M}_n = 6000$).

Los materiales antes descritos se transforman y mezclan como se ha descrito en el Ejemplo 1 para producir una composición de revestimiento en polvo. Esta última se aplica a unos paneles de ensayo como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se cuece sobre los paneles a una temperatura de 150°C durante 15 minutos. Los revestimientos obtenidos son de la misma calidad que el descrito en el Ejemplo 1.

10

EJEMPLO 10

Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidilo, 50 % en peso de metacrilato de metilo y 35 % en peso de estireno. Los monómeros se hacen reaccionar por el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, utilizándose el 3 % en peso del catalizador AIBN. El copolímero molido resultante tiene un peso molecular de 4500 y una temperatura de transición vítrea de 90°C.

15

Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi como se ha descrito en el Ejemplo 7. Sin embargo, en este caso se hacen reaccionar 190 g de Epon 828 (equivalente epóxido 190) con 194 g de ácido azelaico.

20

Se mezclan 39 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi así producido con 7 partes en peso de amarillo de ferrita y 10 partes en peso de dióxido de titanio, en un mezclador intensivo de cuchillas sigma de doble brazo, a 65°C, durante 20 minutos. La temperatura se eleva a 110°C y se añaden 100 partes en peso del copolímero obtenido en la forma descrita en este ejemplo. Se continúa mez-

25

30



411231

1 clando durante 2 minutos y se añaden además 0,3 partes de
cloruro de tetrametilamonio y 2 partes de poli(acrilato de
2-etilhexilo). Se continúa mezclando durante 2 minutos más
y después el material se saca del mezclador y se enfría rá-
5 pidamente.

A continuación se tritura la mezcla, se pulveri-
za y se tamiza por un tamiz de 200 mallas para formar una
composición de revestimiento en polvo. Esta última se apli-
ca a unos paneles de ensayo en la forma descrita en el Ejem-
10 plo 1. Los paneles se cuecen a una temperatura de 170°C du-
rante 5 minutos. Los revestimientos obtenidos sobre los pa-
neles son de la misma calidad que el obtenido en el Ejem-
plo 1.

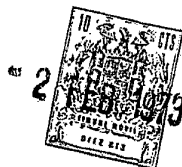
EJEMPLO 11

15 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguien-
te composición: 18 % en peso de metacrilato de glicidilo,
20 % en peso de acrilato de etilo, 40 % en peso de metacri-
lato de metilo y 22 % en peso de cloruro de vinilo. La mez-
cla de monómeros se polimeriza utilizando 2 % en peso de
20 AIBN como iniciador.

Se prepara un polímero terminado en grupos carbo-
xi en la forma descrita en el Ejemplo 7. Sin embargo, en es-
te caso se hacen reaccionar 650 g de Epon 1002 (equivalen-
te epóxido 650) con 244 g de ácido brasílico.

25 Se mezclan 113 partes en peso del polímero ter-
minado en grupos carboxi así preparado con 6 partes en peso
de negro de humo, en un molino de bolas durante 2 horas, pa-
ra obtener un polvo fino. El polvo mezclado seco se muele
a rodillo sobre rodillos calientes (50-60°C) durante 10 mi-
30 nutos. Esta mezcla molida se enfría y tritura para obtener

411231



1 pequeñas partículas que atraviesan un tamiz de 20 mallas.

5 Se añaden 100 partes en peso del copolímero molido obtenido por el procedimiento de este ejemplo a los siguientes materiales: 119 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi y pigmentado, 0,1 partes de cloruro de trimetilbencilamonio y 2 partes de poli(acrilato de 2-etilhexilo) ($\bar{M}_n = 11.000$).

10 Los materiales citados se mezclan y transforman como se ha indicado en el Ejemplo 1. La composición de revestimiento en polvo resultante se aplica a unos paneles de ensayo en la forma descrita en el Ejemplo 1 y se cuece a 170°C durante 15 minutos. Se consigue la misma calidad de revestimiento que en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 12

15 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidilo, 30 % en peso de metacrilato de metilo, 25 % en peso de acrilato de isobutilo, 15 % en peso de α -metilestireno y 15 % en peso de metacrilonitrilo. La mezcla de monómeros se hace reaccionar en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se emplea 20 3 % del catalizador AIBN. El copolímero resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 46°C y un peso molecular de 4500.

25 Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi en la forma descrita en el Ejemplo 7. Sin embargo, en este caso se hacen reaccionar 650 g de Epon 1002 (equivalente epóxido 650) con 220 g de ácido adípico. Se mezclan en seco 46 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi así preparado con 10 partes en peso de óxido de hierro negro, en un molino de bolas durante 2 horas, para obtener un 30

411231²



1 polvo fino. El polvo mezclado seco se muele a rodillos sobre rodillos calientes (50-60°C) durante 10 minutos. Esta mezcla molida se enfría y tritura para obtener pequeñas partículas que atraviesan un tamiz de 20 mallas.

5 Se añaden 100 partes del copolímero molido obtenido mediante este ejemplo a los siguientes materiales: 56 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi y pigmentado, 0,5 partes en peso de bromuro de dodecildimetil(2-fenoxietil)amonio y 2 partes de perfluorooctanoato de polietilenglicol ($\bar{M}_n = 3400$).

10 Los materiales citados se formulan como se ha descrito en el Ejemplo 1 para producir una composición de revestimiento en polvo. Esta última se aplica a unos paneles de ensayo como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los paneles recubiertos se cuecen a 165°C durante 15 minutos. El revestimiento de cada panel tiene el mismo aspecto conseguido con los paneles del Ejemplo 1.

EJEMPLO 13

20 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente composición: 12 % en peso de metacrilato de glicidilo, 50 % en peso de metacrilato de metilo, 10 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo y 28 % en peso de acrilonitrilo. La mezcla de monómeros se transforma de la manera indicada en el Ejemplo 1 para formar un copolímero. Se añade 4 % en peso del catalizador AIBN. El copolímero formado tiene una temperatura de transición vítrea de 60°C y un peso molecular de 4000.

25 Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi por reacción de 213 g de Ciba Cyl78 (equivalente epóxido 213) con 142 g de ácido azelaico como se describe en el Ejemplo 7.

30 Se mezclan 75 partes en peso del polímero termina-

411231²



1 do en grupos carboxi con 5 partes en peso de rojo quindo y
16 partes en peso de dióxido de titanio, en un mezclador in-
tensivo de doble brazo con cuchillas sigma, durante 15 minu-
5 tos, para obtener una dispersión del pigmento. Esta mezcla
se enfría y tritura para obtener pequeñas partículas que
atraviesan un tamiz de 20 mallas.

Se mezclan 100 partes en peso del copolímero mo-
lido con los siguientes materiales: 96 partes en peso del
polímero terminado en grupos carboxi y pigmentado, 0,5 par-
10 tes de octoato estannoso, 0,05 partes en peso de bromuro de
tetraetilamonio y 2 partes en peso de perfluorooctanoato de
polietilenglicol ($\bar{M}_n = 3500$).

La mezcla antes descrita se procesa como se ha in-
dicado en el Ejemplo 1 para producir una composición de re-
15 vestimiento en polvo. Esta última se aplica a unos paneles
de ensayo como se describe en el Ejemplo 1. Los paneles se
cuecen a 150°C durante 20 minutos. El revestimiento obteni-
do sobre los paneles tiene la misma calidad que el descri-
to en el Ejemplo 1.

20 EJEMPLO 14

Se prepara una mezcla de monómeros con la siguien-
te composición: 15 % en peso de metacrilato de glicidilo,
40 % en peso de metacrilato de metilo, 15 % en peso de acri-
25 lato de 2-etilhexilo, 20 % en peso de α -metilestireno y
10 % en peso de acrilonitrilo. A partir de esta mezcla de
monómeros se forma un copolímero utilizando 4 % en peso del
catalizador AIBN.

Se prepara un poliéster terminado en grupos car-
boxi por reacción de 45 g de 1,4-butanodiol con 194 g de
30 ácido azelaico. Se mezclan 25 partes en peso del poliéster

411231²



1 terminado en grupos carboxi con 30 partes en peso de dióxido de titanio en un mezclador de cuchillas sigma de doble brazo a 70°C durante 15 minutos, para obtener una dispersión del pigmento. Esta mezcla se enfría y tritura para obtener
5 pequeñas partículas que atraviesan un tamiz de 20 mallas.

Se añaden 100 partes en peso del copolímero molido a los siguientes materiales: 55 partes en peso del polímero terminado en grupos carboxi y pigmentado, 0,4 partes de bromuro de tetraetilamonio y 2 partes de poli(acrilato de 2-etilhexilo).
10

Los ingredientes anteriores se mezclan y transforman de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener una composición de revestimiento en polvo. Esta última se pulveriza sobre varios paneles de ensayo como se describe en el Ejemplo 1. Los revestimientos se curan a una temperatura de 120°C durante 20 minutos. Los revestimientos obtenidos tienen las mismas características deseables que los revestimientos obtenidos en el Ejemplo 1.
15

EJEMPLO 15

20 Se prepara una mezcla de monómeros con la siguiente composición: 15 % en peso de acrilato de glicidilo, 10 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 50 % en peso de metacrilato de metilo, 15 % en peso de metacrilonitrilo y 10 % en peso de α -metilestireno. Se forma un copolímero a partir de
25 esta mezcla de monómeros por el procedimiento indicado en el Ejemplo 1. En este caso, se añade 4 % en peso del catalizador AIBN.

30 Se prepara un polímero terminado en grupos carboxi como se describe en el Ejemplo 7. Sin embargo, en este caso se hacen reaccionar 650 g de Epon 1002 (equivalente epó

4112312



1 xido 650) con 370 g de ácido docosandioico.

5 Se mezclan en seco 108 partes en peso del políme-
ro terminado en grupos carboxi con 30 partes en peso de
dióxido de titanio, en un molino de bolas durante 2 horas,
para obtener un polvo fino. El polvo mezclado seco se muele
a rodillos sobre rodillos calientes (50-60°C) durante 10 mi-
nutos. Esta mezcla molida se enfría y tritura para obtener
pequeñas partículas que atraviesan un tamiz de 20 mallas.

10 Se añaden 100 partes en peso del copolímero molido
a los siguientes materiales: 138 partes del polímero termi-
nado en grupos carboxi y pigmentado, 0,5 partes de bromuro
de tetraetilamonio y 2,5 partes de poli(acrilato de laurilo).

15 Los ingredientes citados se mezclan entre sí y se
transforman por el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener
una composición de revestimiento en polvo. Esta última se
pulveriza sobre diversos paneles de ensayo y se calienta a
una temperatura de 135°C durante 30 minutos. Los revestimien-
tos obtenidos tienen la misma calidad superficial que los
obtenidos en el Ejemplo 1.

20 x x x

25 Aquí se ha descrito un método de preparación de una
composición de revestimiento o pintura en polvo en la que
el agente reticulante es un polímero terminado en grupos
carboxi. En los ejemplos se han descrito varias realizacio-
nes del método. Otras variaciones del método de esta inven-
ción resultarán evidentes para los expertos en la técnica
una vez que hayan leído esta memoria. Pretendemos que todas
las modificaciones comprendidas dentro del verdadero espíri-
tu y alcance de esta invención están incluidas en los tér-
30

411231²



1 minos de las reivindicaciones del apéndice.

 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método de preparación de una composición de
revestimiento en polvo en la que los ingredientes principa-
les son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o meta-
crilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insatura-
do, (b) un polímero terminado en grupos carboxi y (c) otros
10 materiales utilizados para formar la composición de revesti-
miento en polvo tales como un agente de control de la flui-
dez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y
similares, cuyo método comprende las operaciones de:

 retr. ar la mezcla de dicho copolímero con por lo
15 menos el polímero terminado en grupos carboxi hasta que por
lo menos el citado pigmento haya sido íntimamente mezclado
con dicho polímero terminado en grupos carboxi.

 2. Un método de preparación de una composición de
revestimiento en polvo en la que los ingredientes principa-
20 les son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o de
metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insa-
turado, (b) un polímero terminado en grupos carboxi y (c)
otros materiales utilizados para formar la composición de
revestimiento en polvo tales como un agente de control de la
25 fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador
y similares, cuyo método comprende las operaciones de:

 mezclar dicho polímero terminado en grupos carboxi
y dicho pigmento seleccionado para la composición de reve-
30 stimiento en polvo hasta que el pigmento está íntimamente dis-
persado en dicho polímero, formando con ello una mezcla pig-

102

411231-2



1 mentada y

mezclar dicha mezcla pigmentada, los otros materiales citados utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo y el copolímero mencionado hasta que la citada mezcla pigmentada, dicho copolímero y los otros materiales citados están íntimamente dispersados unos en otros.

3. Un método de preparación de una composición de revestimiento en polvo en la que los ingredientes principales son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insaturado, (b) un polímero terminado en grupos carboxi y (c) otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo tales como un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y similares, cuyo método comprende las operaciones de:

mezclar dicho polímero terminado en grupos carboxi, el citado pigmento seleccionado para la composición de revestimiento en polvo y los otros materiales citados utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo hasta que los citados pigmento, polímero y otros materiales están íntimamente dispersados unos en otros, formando con ello una mezcla pigmentada y

mezclar dicha mezcla pigmentada y dicho copolímero hasta que la mezcla pigmentada y el copolímero citado están íntimamente dispersados uno en otro.

4. Un método de preparación de una composición de revestimiento en polvo en la que los ingredientes principales son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insaturado, (b) un éster terminado en grupos carboxi producido por

Rg

411231²



1 reacción de un peso equivalente de una resina epoxi con
2 1,5 a 3 pesos equivalentes de un ácido dicarboxílico saturado y (c) otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo tales como un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un catalizador y similares, cuyo método comprende las operaciones de:

mezclar dicha resina epoxi, dicho ácido dicarboxílico y dicho pigmento para formar una mezcla reaccionable;

10 hacer reaccionar dicha mezcla reaccionable para formar un éster terminado en grupos carboxi pigmentado;

triturar dicho éster terminado en grupos carboxi pigmentado para formar un polvo pigmentado y

15 mezclar dicho polvo pigmentado, el copolímero y los otros materiales citados utilizados para formar el revestimiento en polvo hasta que el polvo pigmentado, el copolímero y los otros materiales citados están íntimamente dispersados unos en otros.

20 5. Un método de preparación de una composición de revestimiento en polvo en la que los ingredientes principales son: (a) un copolímero de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un compuesto etilénicamente insaturado, (b) un éster terminado en grupos carboxi producido por
25 reacción de un peso equivalente de una resina epoxi con 1,5 a 3 pesos equivalentes de un ácido dicarboxílico saturado y (c) otros materiales utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo tales como un agente de control de la fluidez, un pigmento, un agente antiestático, un
30 catalizador y similares, cuyo método comprende las opera-

Pe

411231²



1

ciones de:

5

mezclar dicha resina epoxi, dicho ácido carboxílico, dicho pigmento y los otros materiales citados utilizados para formar la composición de revestimiento en polvo, formando con ello una mezcla reaccionable;

hacer reaccionar dicha mezcla reaccionable para formar un éster terminado en grupos carboxi pigmentado;

triturar dicho éster terminado en grupos carboxi pigmentado para formar un polvo pigmentado y

10

mezclar dicho polvo pigmentado y dicho copolímero hasta que el polvo pigmentado y el polímero citados están íntimamente dispersados uno en otro.

15

6. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO EN POLVO

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 2 de febrero 1.973

BERNARDO HUNGRIA

p.p.

25

30

kg