

415229



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ~~Is-A-14-427-Spa.~~
Int. Cl.: C23C, C09D

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el recubrimiento de metales.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Por las patentes USA 2.604.463 y 3.297.621 se
conoce la obtención de lacas de cocharación a base de
ésteres glicídicos del ácido acrílico o bien meta-
crílicos.

5. Tales copolímeros se han propuesto también, en

415229



- las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 2 057 577 y 2 064 916, para la obtención de resinas pulverulentas electrostáticamente pulverizables. Como endurecedores se mencionan el ácido policarboxílico, los polianhídridos y las poliaminas. Las mezclas de lacas en polvo, obtenidas según las publicaciones de solicitud de patente alemanas 2 057 577 y 2 064 916, poseen, por lo demás con buenas propiedades mecánicas, una defectuosa estabilidad a los disolventes, tales como aromatos y ésteres, que los hacen inadecuados para algunos campos de aplicación, tal como, por ejemplo, el lacado de acabado de automóviles. Si bien se puede mejorar la estabilidad a los disolventes de los aglutinantes aumentando la densidad de reticulación, es decir, la proporción entre glicidilacrilatos, o bien metacrilatos a más de un 20 por % en peso, sin embargo, debido a la sobre-reticulación disminuyen las propiedades mecánicas, ante todo la elasticidad. Además, el contener los polvos una mayor proporción de ésteres de glicido resultan demasiado costosos para un empleo económico.
- También se conocen resinas pulverulentas a base de poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos sólidos bloqueados. Tales mezclas se describen en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 957 483.
- Lo molesto en estas mezclas es que, al cocchar, el agente bloqueador se disocia y abandona la capa. Especialmente en los agentes de bloqueo de alto punto de ebullición, tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactama o fenol se puede presentar una condensación en los lugares mas fríos de la cámara de coccharación, además, el ensuciamiento del aire de salida es un problema muy serio. Los componentes volátiles de estos sistemas pueden ascender, bajo las condiciones de coccharación,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



hasta un 10 % en peso, referido a la mezcla de aglutinante, en
durecedor.

5. Como sorprendentemente se ha podido descubrir, la adición de poliisocianatos bloqueados a combinaciones de determinados copolímeros que llevan grupos glicidílicos con determinados ácidos policarboxílicos, o bien anhídridos de ácido policarboxílico casi no tienen la desventaja de conducir, bajo las condiciones de cochuración, a una precipitación de los componentes volátiles. Con una proporción de hasta un 20 % en peso de poliisocianatos bloqueados, referidos al aglutinante total, asciende la proporción de los componentes volátiles precipitados bajo las condiciones de cochuración como máximo a un 2% en peso, por lo general a menos de un 1 % en peso. Simultáneamente permite el empleo de tales combinaciones de aglutinante la obtención de capas de laca con una estabilidad a los disolventes considerablemente mejorada. Además, las capas de laca están totalmente libres de poros, lo que resulta sorprendente, ya que con la presencia simultánea de grupos ácido carboxílicos y grupos isocianato, bajo las condiciones de cochuración hubiese sido de esperar el desarrollo de dióxido de carbono, por lo que hubiese sido de temer una formación de poros en la capa de laca por este dióxido de carbono.
- 10.
- 15.
- 20.

- Objeto de la presente invención son, por lo tanto, un procedimiento para el recubrimiento de metales, caracterizado porque el metal a recubrir se dota por el procedimiento de pulverización de polvo electrostático de una capa de laca pulverulenta que como aglutinante contiene una mezcla de 1) 40 a 98 partes en peso de copolímero con un peso molecular medio de 3000 a 20 000 de: a) 20 a 60 % en peso de estireno α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, y/o p-terc.butilesti
- 25.
- 30.

415229

- reno; b) 30 a 65 % en peso de acrilato de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo y/o metacrilato de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo; c) 0 a 30 % en peso de metacrilato de metilo y d) 3 a 20 % en peso de acrilato y/o metacrilato de glicidilo.
5. 2) 1 a 20 partes en peso de un ácido policarboxílico y/o de un anhídrido de ácido policarboxílico, y
- 3) 1 a 20 partes en peso de un poliisocianato bloqueado.
- Objeto de la presente invención es también el empleo
10. de las mezclas de:
- 1) 40 a 98 partes en peso de copolímeros del peso molecular medio de 3000 a 20 000 de: a) 20 a 60 % en peso de estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno y/o p-terc.butilestireno; b) 30 a 65 % en peso de acrilato de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo y/o metacrilato de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo; c) 0 a 30 % en peso de metacrilato de metilo y d) 3 a 20 % en peso de acrilato y/o metacrilato de glicidilo,
15. 2) 1 a 20 partes en peso de un ácido policarboxílico y/o de un anhídrido de ácido policarboxílico y
- 3) 1 a 20 partes en peso de un poliisocianato bloqueado, como aglutinante para la obtención de lacas en polvo adecuadas para el procedimiento de pulverización electrostática.
20. Los aglutinantes para el procedimiento de pulverización electrostática deberán representar en estado sin reticular unas resinas frágiles, fácilmente pulverizables, que como polvos se mantengan aún fluidos a temperaturas hasta 40°C y no formen grumos. Los polvos deberán, a temperaturas de 80
25. a 120°C, después de ser aplicadas electrostáticamente,
- 30.



- extenderse limpiamente sobre el sustrato y a temperaturas a partir de 130°C cocharse a revestimientos insolubles e infundibles. Además, los polvos, se deben poder cargar electrostáticamente y la carga eléctrica mantenerse sobre objetos metálicos durante algún tiempo hasta el proceso de cochara-
5. ción. Además, tales aglutinantes no deben reticular prematuramente en la zona de su temperatura de fusión ya que, por lo general, en la fusión a temperaturas alrededor de los 100°C se mezclan con pigmentos, catalizadores y agentes de fluidificación.
10. Al emplear combinaciones de aglutinantes/reticuladores, como sucede en el presente caso, el componente que actúa como reticulador deberá fundir a las mismas temperaturas bajo las cuales funde también la resina y ser compatible y homogéneamente miscible con esta. Al solidificar la mezcla el
15. reticulador adicionado no debe empeorar la estabilidad al almacenamiento hasta los 40°C ni se debe desmezclar de nuevo el sistema al enfriar. La mezcla compatible entre reticulador y resina deberá suministrar, después de fluidificar y cochar, un revestimiento de alto brillo, resistente a los productos químicos y a los disolventes así como estable a los
20. agentes atmosféricos. Estas condiciones previas obligan también en el caso de los aglutinantes a emplear según la presente invención, además de a una compatibilidad de los componentes, al empleo exclusivo de compuestos con un punto de fusión superior a los 40°C, de manera que resulte posible la obtención de polvos de recubrimiento aún fluidos a 40°C con una
25. granulometría de unos 30 a 120 μ .

La obtención de los copolímeros empleados en los aglutinantes a utilizar según presente invención se efectúa según procedimientos conocidos de polimerización en sustancia, en so

30.

415229



lución y dispersión y polimerización perlada, preferentemente por polimerización, solución o sustancia. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" Houben-Weil, 4ª edición, tomo 14/1, páginas 24/556 (1.961).

5.

Si se polimeriza en solución se pueden emplear disolventes tales como cloruro metilénico etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.butanol, acetato de metil-bis-butilo, acetona, metiletilcetona, benceno, tolueno y otros.

10.

Las polimerizaciones se efectúan a temperaturas de 40 a unos 180°C. Como iniciadores se pueden emplear, por ejemplo, percarbonatos, perésteres tales como terc.butilperpivalato, -peroctoato, peróxido benzoílico, peróxido o-metoxibenzoílico, peróxido diclorobenzoílico, azodisobutirodinitrilo en cantidades de un 0,5 a 3 % en peso, referido a los monómeros.

15.

Además, se pueden emplear al mismo tiempo los reguladores usuales del peso molecular, tales como tioglicol, tioglicerina o terc.dodecilmercaptano.

20.

La solución del copolímero se libera del disolvente en dispositivos adecuados, preferentemente tornillos sin fin evaporadores, a temperaturas de unos 90 a 180°C, por ejemplo, según el procedimiento de la solicitud de patente alemana P 20 05 691.1, se enfría, se granula y se moltura. Sin embargo el aislamiento también se puede efectuar según otros procedimientos tales como secado por pulverización, eliminación del disolvente con vapor de agua y dispersión simultánea en agua, o según la solicitud de la patente alemana P 20 08 711.0 por precipitación con agua en un disolvente miscible

25.

30.



- con agua. La obtención de los copolímeros se realiza de manera que se obtengan, según el método de la reducción de presión de vapor en tolueno, determinados pesos moleculares promedio de unos 3000 a 20 000, preferentemente 6000 a 10 000.
5. Los polvos obtenidos de tales copolímeros, con un tamaño de partícula de unos 30 - 120 μ son aún fluidos a temperaturas como mínimo a 40°C, poseen temperaturas de fluidez de unos 80 a 120°C y se pueden cochar a temperaturas a partir de unos 130° a 220°C, preferentemente 160 a 180°C.
10. En los copolímeros a emplear en los aglutinantes a utilizar según la presente invención se trata de aquellos de
- a) un 20 a 60 % en peso de estireno, α -metilestireno, o-clorostireno, p-clorostireno y/o p-terc.butilestireno;
 - b) un 30 a 65 % en peso de acrilato de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo y/o metacrilato de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo;
 - c) un 0 a 30 % en peso de metacrilato de metilo;
 - d) un 3 a 20 % de acrilato y/o metacrilato de glicídilo.
- Acrilatos de alquilo a emplear con preferencia son
20. los acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo y 2-etilhexilo.
- Metacrilatos de alquilo a emplear con preferencia con 2 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo son los metacrilatos de etilo, propilo y butilo.
25. Los copolímeros se pueden mezclar con hasta un 150 % en peso, preferentemente hasta un 100 % en peso de pigmentos inorgánicos u orgánicos, referido al copolímero, en fusión a temperaturas de 80 a 120°C.
- Como pigmento sean mencionados, por ejemplo: dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, pigmentos ftalo-
- 30.

415229



cianínicos y azoicos.

5. Además, a la fusión se le pueden agregar (preferentemente un 0,1 - 5 % en peso, referido al copolímero) de agentes de fluidez, tales como siliconas, poliésteres, derivados de celulosa, acrilatos oligómeros, fosfatos y también catalizadores, tales como ácidos orgánicos e inorgánicos, aminas terciarias, diciandiamida y compuestos del estaño, productos de adición de trifluoruro de boro.

10. Naturalmente también es posible agregar pigmentos y agentes de fluidez a los monómeros antes de la polimerización, o bien después de una polimerización en solución, antes de retirar el disolvente de la solución del copolímero.

15. En los ácidos policarboxílicos o bien anhídridos policarboxílicos a emplear en los aglutinantes a emplear según la presente invención se trata de aquellos de naturaleza alifática o bien cicloalifática. Ejemplos son el ácido oxálico, ácido tartárico, ácido propan-1,3-dicarboxílico, ácido butan-1,4-dicarboxílico, ácido pentan-1,5-dicarboxílico, ácido adípico, ácido aceláico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico o maléico, anhídrido poliactaláico, ácido pirromelítico, ácido trimelítico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido endometilen-tetrahidroftálico o sus derivados metilados en el núcleo. Preferentemente se emplean ácidos policarboxílicos o bien anhídridos policarboxílicos con un peso molecular inferior a 250.

20.

25.

30. En los poliisocianatos bloqueados a emplear según la presente invención se trata de productos de reacción de poliisocianatos con agentes de bloqueo, que se disocian a temperaturas entre 130°C y 200°C. Los poliisocianatos bloqueados a emplear según la presente invención muestran puntos de plas



- tificación que se encuentran por encima de los 40°C, preferentemente por encima de los 50°C. Poliisocianatos adecuados son los diisocianatotoluenos, diisocianatodifenilmetanos, hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-
5. metil-ciclohexano, los productos de reacción de los poliisocianatos mencionados con cantidades en defecto de alcoholes polivalentes, tales como, por ejemplo, el producto de reacción de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno con un mol de trimetilolpropano, los isocianurato-poliisocianatos obtenidos por
10. trimerización de los diisocianatos mencionados, tales como por ejemplo, especialmente el isocianato-trisocianato obtenible por trimerización de 2,4-diisocianatotolueno, en caso dado en mezcla con hexametilendiisocianato, etc. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, fenol, o-cresol, oximas ó ξ -caprolactama. En los aglutinantes utilizados según la
15. presente invención se da preferencia a los poliisocianatos bloqueados con ξ -caprolactama. Poliisocianatos bloqueados adecuados para el aglutinante a emplear según la presente invención están descritos, además, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 957 483.
20. La obtención de los aglutinantes a utilizar según la presente invención mediante mezclado de los componentes se efectúa preferentemente en un tornillo sinfin mezclador a temperaturas de 80-120°C junto con el mezclado de los pigmentos, agentes fluidificantes y catalizadores. Los tiempos de
25. mezcla deberán ascender de 1 a 10 minutos. Una mezcla mas prolongada conduce a una iniciación de la reticulación del producto. Bajo estas condiciones se presenta una mezcla homogénea que no se desmezcla al enfriar.
30. Las mezclas libres de disolvente, en caso dado pigmento

415229



tadas, frágiles, en estado sin reticular después de enfriar se molduran a una granulometría de unos 30 a 120 μ y eventualmente se tamizan según tamaño.

5. La aplicación del polvo sobre sustratos adecuados, especialmente metales, se efectúa según los métodos conocidos del procedimiento de pulverización de polvos electrostáticos (40 a 90 KV).

Vease D. R. Davis "Coating with electrostatic drey-spray" en *Plastics Technology*, junio 1962, páginas 37-38.

10. Las lacas en polvo basadas en los aglutinantes a emplear según la presente invención muestran temperaturas de fluidificación de unos 80-120°C y se pueden cocchar a temperaturas de 130-220°C, preferentemente 160-180°C, en el plazo de 15-30 minutos.

15. Las películas coccharadas (espesor 40 a 300 μ) tienen una excelente adhesión y dureza con simultanea elasticidad. Además se destacan por un elevado brillo y estabilidad a los agentes atmosféricos con una excelente resistencia a los aromatos.

20. Las lacas en polvo obtenidas según la presente invención son adecuadas para el recubrimiento de aparatos del hogar, piezas metálicas en la construcción de automóviles, piezas metálicas que están expuestas a fuertes influencias atmosféricas, tales como carrocerías de automóviles, chapas de fachadas, tubos, trenzados de alambre, y aparatos forestales y agrícolas.

25. Los ejemplos a continuación sirven para explicar con más detalle la invención. En las partes indicadas en los ejemplos, se trata, siempre que no se indique lo contrario, de partes en peso.
- 30.



Obtención de copolímeros

Resina A

5. En un recipiente de sulfatación de 3 litros de capacidad, con un agitador helicoidal marginal, se introducen, bajo nitrógeno, 400 g de estireno, 200 g de metacrilato de metilo, 150 g de metacrilato de glicidilo y 250 g de acrilato de butilo, se agregan 15 g de terc.-dodecilmercaptano y se calienta a reflujo. En el plazo de una hora y 30 minutos se gotean 10 g de tert.butilperpivalato como solución al 75 por % en dicloroetano y después 5 g de ter.butilperoctoato. La fusión obtenida se desgasifica en vacío a 60°C y se vierte sobre una chapa. Después de enfriar se moltura la resina en un molino de crucetas bateador.

15. El peso molecular medio medido por reducción de la presión de vapor en tolueno, asciende a 6800, el equivalente epóxido a 1040.

Resina B

20. Se procede como arriba descrito pero se emplea la siguiente mezcla de monómeros: 250 g de estireno, 350 g de metilmetacrilato, 100 g de butilmetacrilato, 150 g de glicidilmetacrilato, 150 g de etilhexilacrilato.

El peso molecular medio asciende a 7200, el equivalente epóxido a 1020.

Ensayo comparativo sin polisocianato bloqueado:

25. 100 g de resina A y B se mezclan homogéneamente, en cada caso, con 7,5 g de ácido adípico y 0,4 g bencildimetilamina en un amasador que se ha calentado a 110°C durante un minuto e inmediatamente se vierte sobre chapas frías. En un molino de crucetas bateador se desmenuzan las mezclas y se separan por tamización la parte entre 30 y 120 μ .
- 30.



5. Los polvos obtenidos se espolvorean, en cada caso, con un tamiz de 100 μ sobre placas de vidrio en un espesor de capa a unos 100 μ y las placas se cochuran a continuación a 200°C durante 30 minutos. La pérdida de peso de la placa de vidrio en este caso asciende a 0,5 %, referido a la mezcla de polvo aplicada. Se obtiene un revestimiento de alto brillo, libre de poros y de buena fluidez.

10. Las placas se recubren a 20°C, después de enfriar y almacenar durante horas en bandejas, con xileno y se almacenan en xileno. Después de unos 30 minutos se suelta el recubrimiento por el borde y después de 4 horas se ha destruido totalmente el recubrimiento.

Ejemplo 1

15. Como en el ejemplo comparativo se mezclan las resinas A y B en cada caso con 7,5 g de ácido adípico y 0,4 g de bencildimetilamina bajo adición de 10 g hexametildisocianato bloqueado con dos moles de ϵ -caprolactama, del punto de fusión 64-68°C, se cochura como arriba descrito sobre placas de vidrio. La pérdida de peso asciende a un 1 % referido a la mezcla de polvo aplicada. Los revestimientos de alto brillo están libres de poros.

20. Las placas recubiertas se someten nuevamente al ensayo en xileno. Después de almacenar durante 4 horas en xileno no muestran ninguna de las dos mezclas de resina variación alguna. Después de 24 horas está la capa ligeramente atacada en los bordes, la capa sin embargo se mantiene intacta. Las placas se extraen del baño de xileno y se regeneran durante 24 horas en el aire. La dureza de lápiz original de 4 H se ha disminuido a 2 H. Las placas poseen aún una superficie de alto brillo y de buena fluidez.

25.

30.

Ejemplo 2

5. Se repite el ejemplo 1 pero en lugar del hexametil-
diisocianato encubierto con ϵ -caprolactama se emplean 20 g
de un prepolímero con grupos isocianato bloqueados por ϵ -ca-
prolactama de 1 mol de dietilenglicol y dos moles 1-isociana-
to-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano del punto de
10. fusión 80°C . La mezcla y la aplicación se efectúan como en
el ejemplo 2. En el ensayo de xileno no se observa ninguna
diferencia con el ejemplo 1. Las capas se mantienen asimis-
mo después de almacenar durante 24 horas en xileno. La pér-
dida de peso al cochar ascende a 1,2 %, referido a la mez-
cla de laca en polvo aplicada. El recubrimiento está libre
de poros.

Ejemplo 3

15. Obtención de una resina C en un recipiente de sulfa-
tación de 3 litros de capacidad con un agitador elicoidal
marginal. Se introducen 400 g de estireno, 300 g de acrilato
de butilo, 200 g de metacrilato de glicidilo y 100 g de meta-
crilato de metilo junto con 1,5 g de terc.dodecilmercaptano
20. y se calienta a temperatura de reflujo (unos 130°C).
- A continuación se gotean en el plazo de 22 minutos
2 g de perpivalato de terc.butilo disuelto en 10 cc de xile-
no y la temperatura se mantiene a máximo 140°C . En el trans-
curso de otros 60 minutos se gotean 18 g de perpivalato de
25. terc.butilo y la temperatura se aumenta a 160°C .
- A continuación se agregan en una sola vez 5 g de per-
óxido de di-terc.butilo y mediante soplado de nitrógeno se
expulsan los componentes volátiles. Se eleva así la tempera-
tura de la fusión hasta a 180°C .
30. El peso molecular medio, medido por radiación de la

415229

- 14 -



presión de vapor en tolueno de la resina C así obtenida es de 6.300, el equivalente epóxido de 770.

Empleo según la presente invención.

5. 100 g de resina C se mezclan en un amasador de laboratorio a 110°C con 10 g de ácido dodecandicarboxílico, 0,4 g de bencildimetilamino y 15 g de hexametilendiisocianato con ξ -caprolactama oculto, se hace solidificar y en un mortero se moltura a polvo. Se tamiza la proporción entre 30 y 80 y el polvo así obtenido se pulveriza sobre chapas de hierro desengrasadas bajo una carga electrostática de 30.000 V. La laca se cochura por calentamiento de las chapas durante 30 minutos a 200°C. La pérdida en peso asciende aquí a un 1,5 %.

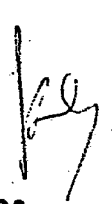
10. Un almacenamiento durante 24 horas de la chapa así recubierta en xileno a temperatura ambiente no conduce a ningún agitado de la película de laca. Si el mismo ensayo se realiza sin diisocianato bloqueado se observa asimismo un revestimiento duro pero que después de almacenar durante 24 horas en xileno se suelta de la base.

- N O T A -

20. 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 27 de mayo de 1.972, bajo el número P 22 25 958.1, 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:

25.

30.





PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DE METALES; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para el recubrimiento de metales, caracterizado porque el metal a recubrir se dota por pulverización de polvo electrostático de una capa de laca pulverulenta que como aglutinante contiene una mezcla de:
- 5. 1.1) 40 a 98 partes en peso de copolímero con un peso molecular medio de 3 000 a 20 000 de a) un 20 a 60 % en peso de estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno y/o p-terc.
 - 10. butilestireno; b) un 25 a 65 % en peso de acrilato de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo y/o metacrilato de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo; c) un 0 a 35 % en peso de metacrilato de metilo, y d) un 3 a 20 % en peso de acrilato y/o metacrilato de glicidilo;
 - 15. 1.2) 1 a 20 partes en peso de un ácido policarboxílico y/o de un anhídrido de ácido policarboxílico; y 1.3) 1 a 20 partes en peso de un poliisocianato bloqueado.

- 2ª. Procedimiento para el recubrimiento de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GUMEZ ACEBO Y MODEI
Firmados L. Gumez Fernández