

PATENTE DE INVENCION
=====

Le A 14 512-Sp. 5

416443



F. 20-6-75

Int. Cl. C09D

416443

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE
REVESTIMIENTO PULVERULENTOS ENDURECIBLES

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimien
to para la obtención de agentes de revestimiento pulverulen
tos de poliésteres que contienen grupos carboxilo libres y és
teres de glicidilo de ácidos carboxílicos polibásicos.

5. En la publicación de solicitud de patente alemana



- DT-OS 1 905 825 se evidencian poliésteres, que se obtienen de ácidos dicarboxílicos y cantidades en exceso de dioles, como agentes aglutinantes de lacas en polvo. Estos productos se pueden reticular a través de los grupos hidroxilo libres con mezclas de isocianurato de triglicidilo y anhídrido de ácido policarboxílico. Los mencionados poliésteres están seleccionados, sin embargo, de manera que sus viscosidades relativas se encuentran entre 1,51 y 1,55, por lo que se han de molturar bajo enfriamiento con dióxido de carbono. Los productos funden por encima de los 180°C y se cochuran por encima de los 270°C.

- Por la publicación de la solicitud de patente alemana 2 015 563 se conoce, además, el combinar los poliésteres ligeramente ramificados, que contienen grupos carboxilo, a base de ácido succínico y el butan-1,4-diol con compuestos de diepóxido y mediante tratamiento térmico de estas masas obtener cuerpos conformados elastómeros elasticos como goma. Una interesante posibilidad de aplicación consiste en su empleo como polvos de sinterización en lecho arremolinado.

- Como los poliésteres descritos han de ser cristalinos se les imponen grandes exigencias de pureza a los productos. Además, estos sistemas se componen en más de un 90 mol-% de un elemento estructural formado por ácido succínico y butan-1,4-diol, lo que conduce a que se formen lacados menos duros, sino más bien lacados en forma de goma.

- Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden evitar las desventajas descritas y además obtener agentes de revestimiento pulverulentos, endurecibles bajo calor, con propiedades mejoradas, si los agentes de revestimiento, como reticulador, contienen ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos y como agente aglutinante poliésteres conteniendo gru



- pos carboxilo libres de polialcoholes y principalmente ácidos policarboxílicos aromáticos. Según una forma de ejecución preferente son objeto de la invención los revestimientos pulverulentos endurecibles entre unos 130°C y unos 220°C, preferentemente entre unos 150°C y 220°C, conteniendo en caso dado catalizadores, ulteriores aditivos usuales y en caso dado agentes de endurecimiento usuales para compuestos de poliepóxido, compuestos de mezclas de
5. a) poliésteres conteniendo grupos carboxilo libres con puntos de plastificación entre unos 40 a 140°C y con índices de ácido entre unos 20 y unos 150, preferentemente entre unos 50 y unos 100, de polialcoholes y ácidos dicarboxílicos aromáticos, que en caso dado pueden estar sustituidos hasta un 30 mol-% por ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y/o alifáticos y
10. b) ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos y/o alifáticos con pesos moleculares en promedio entre unos 200 y unos 1000.
15. Los componentes a) y b) deberán mezclarse en cada caso en tales cantidades de manera que por grupos carboxilo equivalente se empleen 0,7 a 1,4 equivalentes, preferentemente de 0,8 a 1,0 equivalentes de grupos epóxido.
20. Los agentes de revestimiento pulverulentos según la presente invención se destacan de los anteriormente mencionados debido a que las mezclas en fusión homogenizan fácilmente a temperaturas de unos 80 a unos 120°C en grupos mezcladores adecuados, a continuación se pueden molturar sin refrigeración a la granulometría deseada, se pueden endurecer ya a temperaturas entre unos 130°C y unos 220°C y se pueden cochurar a lacados duros, de buena fluibilidad.
25. 30.



- Los compuestos poliepóxido de bajo peso molecular a base de ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos se pueden obtener de ácidos policarboxílicos, preferentemente de aquellos con 2 a 4 grupos carboxilo y epiclorohidrina o bien de cloruros de ácido policarboxílico y glicidol o por epoxidación de los correspondientes ésteres de polialilo a partir de ácidos policarboxílicos y alcohol alílico. Ejemplos se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (1963) tomo 14/2, pág. 547; J. Org. Eng. Data, 11 (3) (1966) pág. 447; J. Org. Chem- 26 (1961) pág. 2681 y en la literatura allí citada.

En detalle sean mencionados:

- el éster bisglicidilo de ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico y ácido adípico; el éster de triglicidilo del ácido trimelítico y el éster de tetraglicidilo del ácido piromelítico. También se pueden emplear los correspondientes ésteres de B-metilglicidilo. No es necesario que los ésteres de glicidilo se presenten en forma purísima.

- Los poliésteres que contienen grupos carboxilo libres, a emplear según la presente invención en combinación con los ésteres de poliglicidilo, se pueden obtener según procedimientos en si conocidos, preferentemente de ácidos policarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido benzeno-1,2,4-tricarboxílico, ácido piromelítico, ácido trimelítico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico o bien, siempre que sean obtenibles, sus anhídridos, así como dioles, tales como etilenglicol, 1,2-propan-diol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 2,2-dimetilpropandiol, hexandiol-2,5, hexandiol-1,6, 4,4-dihidroxidiciclo-

416443

- 5 -



hexilpropano-2,2, ciclohexandiol, dimetilolciclohexano, dietilenglicol y 2,2-bis-(4-(-hidroxietoxi)-fenil)-propano y polioles tales como glicerina, hexantriol, pentaeritrita, sorbita, trimetiloletano, primetilolpropano y tris-(-hidroxietil)-isocianurato.

5.

Como ácidos policarboxílicos se pueden emplear adicionalmente los ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y/o acíclicos, tales como, por ejemplo, ácido tetrahidro-, hexahidro-, endometilentetrahidroftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido maléico, en cantidades hasta un 30 mol-% de todos los ácidos policarboxílicos empleados. En cantidades subordinadas se pueden emplear simultáneamente también ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico, ácido terc.butilbenzoico, ácido hexahidrobencico y ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados.

10.

15.

Los poliésteres se obtienen en forma en si conocida por esterización, en caso dado en presencia de catalizadores usuales, obteniéndose mediante selección adecuada de la relación COOH/OH unos productos finales cuyo índice de ácido se encuentra entre unos 20 y 150, preferentemente entre unos 50 y unos 100. Estos poliésteres preferentes ya no tienen grupos hidroxilo libres. En la aplicación practica se pueden emplear sin embargo composiciones que varien de lo indicado, con índices hidroxilo entre 0 y 30 aproximadamente.

20.

25.

Los poliésteres se pueden emplear también en forma de polisemiésteres. Estos últimos se obtienen preparando de los polialcoholes mencionados y ácidos policarboxílicos, que en su mayor parte se componen de ácidos policarboxílicos aromáticos, unos poliésteres con índices hidroxilo entre unos 50 y 150 y haciendo reaccionar estos con anhídridos de ácido dicarboxílico

30.



aromáticos y/o cicloalifáticos empleando tales cantidades de manera que se obtengan polisemiésteres con índices de ácido que se encuentran entre unos 20 y 150, preferentemente entre unos 50 y 100.

5. Los puntos de plastificación de las mezclas de poliésteres, que contienen grupos carboxilo libres y ésteres de poliglicidilo, se encuentran de manera que se puedan elaborar a temperaturas entre unos 80°C y unos 120°C con los aditivos necesarios para la obtención de los revestimientos según la presente invención.
10. Los puntos de plastificación se encuentran por otra parte de manera que los agentes de revestimiento según la presente invención se puedan molturar a polvos no aglutinantes, de libre fluidez con un tamaño de partícula de unos 20 a unos 120 μ . Practicamente esto significa que los poliésteres que con-
15. tienen grupos carboxilo libres a emplear posean puntos de plastificación entre unos 40°C y unos 140°C determinado mediante termoanálisis diferencial.
- Lacados especialmente buenos se obtienen si como reticulador se emplea éster de bisglicidilo del ácido hexahidrotáltico y/o ácido ftáltico y/o ácido isoftáltico y/o ácido tereftáltico y como aglutinantes los polisemiésteres conteniendo grupos carboxilo libres antes mencionados.
20. Los agentes de revestimiento según la presente invención se pueden obtener en grupos mezcladores adecuados, por ejemplo, en calderas de agitación o sinfines mezcladores (extrusionadoras). También se pueden agregar los aditivos usuales tales como pigmentos, agentes de fluidez, materiales de carga y catalizadores, tales como aminas terciarias y sus sales, tales como bencildimetilamina, sales metálicas de ácidos orgánicos,
25. tales como octoato de estaño ó salicilato de bismuto, ó también
- 30.

416443

- 7 -



imidazoles.

Los productos de la presente invención se pueden elaborar a polvos que en la forma usual, especialmente según el procedimiento de pulverización de polvos electroestáticos (procedimiento EPS) se pueden aplicar sobre bases.

5.

Las películas de laca endurecen por calentamiento a temperaturas superiores a 130°C, preferentemente entre unos 150 y 200°C, rápidamente a revestimientos duros y lisos.

10.

Las partes mencionadas a continuación son partes en peso.

Ejemplo

15.

1800 partes de un poliéster de 68,43 partes de bisoxetilbisfenil A, 4,17 partes de glicerina y 38,83 partes de ácido tereftálico (Índice de ácido: 10; Índice OH: 48; punto de plastificación: unos 70°C (DTA); viscosidad: 155 seg (al 50% en xileno/n-butanol 9:1 según DIN 53 211) que se obtuvo según procedimientos conocidos, se funden a 150 a 160°C y en porciones se hace reaccionar con 194 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico. Después de alcanzar un índice de ácido de unos 53 se vacía y se enfría.

20.

Características: Índice de ácido: 52 - 53; viscosidad: 328 seg (al 50% en dimetilformamina según DIN 53 211); punto de plastificación: 69 a 71°C.

Obtención de una laca pulverulenta

25.

100 partes del polisemiéster antes mencionado y 15 partes del éster de bisglicidilo del ácido hexahidroftálico se homogenizan en una extrusora a 100 a 120°C. Después de enfriar se desmenuza la pieza extrusionada. 100 partes de este material se mezclan íntimamente en un molino de bolas con 67 partes de pigmento de dióxido de titanio, 1 parte de un agente de fluidi-

30.

416443

- 8 -



5. bilidad a base de celulosa (producto de la firma Borchers) y 0,5 partes de dimetilbencilamina y a continuación se excluye a 100 a 120°C. El tocho obtenido se moltura en un molino de espigas a una granulometría inferior a 100 /u y con 60 kV se aplica sobre el sustrato mediante una instalación de pulverización electrostática. Después de cochar (20 minutos a 220°C) se obtienen lacados duros, brillantes, de fluidez lisa. También a las temperaturas de cochar de 220°C se destacan los lacados por un tono de blanco muy bueno.
10. NOTA
=====
15. Descrita 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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a la solicitud de patente presentada en la República Federal Alemana con el Nº y fecha: P 22 32 084.9 de 30 de junio de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que
20. constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE REVESTIMIENTO PULVERULENTOS ENDURECIBLES; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para la obtención de agentes de revestimiento pulverulentos endurecibles caracterizado porque se mezclan:
30. a) poliésteres conteniendo grupos carboxilo libres con puntos de plastificación entre unos 40 a 140°C y con índices de ácido entre unos 20 y unos 150 de polialcoholes y ácidos policarboxílicos principalmente aromáticos y

Handwritten signature

416443

- 9 -



b) ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos y/o alifáticos con pesos moleculares en promedio entre unos 200 y unos 1000.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres que contienen grupos carboxilo libre son polisemiésteres conteniendo grupos carboxilo libres de anhídridos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos y poliésteres conteniendo grupos hidroxilo de ácidos dicarboxílicos y polialcoholes y porque los ésteres poliglicidilo son ésteres de bisglicidilo del ácido hexahidroftálico y/o ácido ftálico y/o isoftálico y/o ácido tereftálico.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los polisemiésteres conteniendo grupos carboxilo libres se obtienen de poliésteres que contienen anhídridos de ácido dicarboxílico y grupos hidroxilo de polialcoholes y un 70 a 100 mol-% de ácidos dicarboxílicos aromáticos y 30 a 0 mol-% de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y/o alifáticos, y porque los polisemiésteres que contienen grupos carboxilo poseen índices de ácido entre unos 50 y unos 100 e índices de hidroxilo entre 0 y 30.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque los polisemiésteres conteniendo grupos carboxilo libres son aquellos del ácido tetrahydroftálico.

20. 5.- Procedimiento para la obtención de agentes de revestimiento pulverulentos endurecibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 DIC. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ REBO Y MUÑOZ
P. p. Firmado: L. Gavia Ferrández

30