

U.S. Serial No. 360.856  
Case No. 71-100-SPA  
EX-GB-II



nº 426.356

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.,  
relativa a:

"MEJORAS EN LOS METODOS RELATIVOS A COM-  
POSICIONES DE RECUBRIMIENTO EN POLVO"

=====

Inventores: John Joseph Miller, Richard Ernest  
Baus y Sheldon Noah Lewis

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
360.856 de fecha 16 Mayo 1973.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de recubrimientos en polvo y, particularmente, de componentes poliméricos para los mismos. - - - - -

5. Los sistemas convencionales para recubrir substratos tales como metales, vidrio y madera, utilizan en general polímeros que se disuelven o dispersan en líquidos. Los sistemas formulados con disolventes o dispersantes volátiles tienen un cierto número de desventajas, incluyendo problemas
10. de contaminación del aire por los vapores de disolvente, de mayor coste por el uso de disolvente como vehículo, de necesidad de una adecuada ventilación, de peligros potenciales de fuego, de toxicidad, de control de la viscosidad que requiere el uso de un bajo contenido de sólidos y de necesidad
15. de utilizar recubrimientos repetidos para obtener un adecuado espesor de película. Además, muchos polímeros con las deseables propiedades de recubrimiento, tales como los nylons, poliolefinas, poliéteres clorados y fluocarbonados, no se han aplicado con éxito a partir de sistemas con disolventes
20. debido a incompatibilidades o a insolubilidad. - - - - -

Los sistemas de recubrimiento en polvo han demostrado superar o minimizar estos problemas. En general, el re



- cubrimiento en polvo puede definirse como un proceso para depositar un polvo substancialmente exento de disolvente, capaz de ser fundido o curado para formar un recubrimiento coherente, protector y duradero, sobre cualquier substrato, particularmente substratos conductores. Los recubrimientos en polvo, particularmente los aplicados a substratos que tienen una diferencia de carga electrostática respecto al polvo, tienen la ventaja de proporcionar una excelente uniformidad de recubrimientos incluso sobre los bordes y las esquinas, sin marcaciones debidas a arrugado, formación de rugosidades o a escurrido. Sin embargo, es frecuentemente difícil lograr buenas características de fluencia en fusión con muchos polímeros. Para ser adecuado para la aplicación en el recubrimiento con polvo, el punto de fusión del polímero debe ser lo suficientemente alto para proporcionar polvos a temperatura ambiente pero lo suficientemente bajo para fundirse y fluir con temperaturas de curado razonables. Además, los sistemas poliméricos termoendurecibles deben fundirse y fluir antes de que se inicie la reticulación, de modo que se obtenga un acabado liso y uniforme. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Según la invención pueden proveerse composiciones de recubrimiento en polvo que curan eficazmente en presencia de pigmentos y que tienen un equilibrio deseado de características de circulación en fusión y de curación. - - - - -

- 25.
- Según la invención se provee un procedimiento para la preparación de un material polimérico parcialmente neutralizado que contiene funcionalidad hidroxilo y funcionalidad



ácido, útil en la preparación de composiciones de recubrimiento en polvo, comprendiendo dicho material un polímero o una mezcla de polímeros de los siguientes monómeros: - -

5. 1) De 1 a 30% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización), preferentemente de 5 a 10% en peso, de uno o más (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-hidroxialquilésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico; - - - - -

10. 2) De 1 a 30% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización), preferentemente del 4 al 6% en peso, de uno o más ácidos carboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados; y - - - - -

15. 3) de 55 a 98% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización), preferentemente del 84 al 91% en peso, de uno o más (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o una mezcla de los mismos con hasta 60% en peso, de la mezcla, de otro monómero alfa,beta-etilénicamente insaturado copolimerizable. - - - - -

20. Los materiales poliméricos que tienen la composición deseada pueden obtenerse por polimerización de monómeros separados, parcial o totalmente mezclados, que tengan individualmente funcionalidad hidroxilo o ácido o que tengan ambas funcionalidades hidroxilo y ácido. El material polimérico final puede comprender así un solo polímero de todas las categorías de monómero o una mezcla de polímeros, 25. cada uno de los cuales contiene unidades procedentes de uno



o más de los monómeros, siempre que en el material polimérico total se hallen presentes, como se ha especificado, unidades de todos los monómeros. Cualquier monómero puede satisfacer más de una de las categorías de monómeros; por ejemplo, la funcionalidad hidroxilo y ácido pueden incorporarse en el polímero a partir de un solo monómero. - - - - -

5.

Los materiales poliméricos preparados y utilizados según la invención tendrán en general un peso molecular medio en peso de unos 5.000 a unos 16.000 y, preferentemente, de unos 10.000 a unos 12.000, según se determina por cromatografía de permeación en gel. - - - - -

10.

Para producir las composiciones de recubrimiento en polvo según la presente invención, estos materiales poliméricos pueden hacerse reaccionar con una base fuerte, de modo que unos 7 a unos 95% y, preferentemente, de unos 30 a unos 70% de los grupos ácido carboxílico estén neutralizados en grupos carboxilato. Para lograr esta conversión, los materiales poliméricos pueden ser parcialmente neutralizados a un pH de 5 a 10 y, preferentemente, de 7,5 a 9,0 y luego convertirse en forma de polvo. Así, en las composiciones de recubrimiento en polvo en sí, los polímeros contendrán tanto grupos ácido carboxílico como grupos carboxilato neutralizado. Cuando se hallan en forma no neutralizada, los polímeros en polvo no se curarán eficazmente en presencia de pigmentos, tales como dióxido de titanio, ni cuando se utilice acero como substrato del recubrimiento. - - - - -

15.

20.

25.



- Entre los (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico que pueden utilizarse para preparar los materiales poliméricos según la invención se hallan el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo,
5. acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de hexadecilo,
10. acrilato de octadecilo, acrilato de octadecenilo, metacrilato de n-amino, metacrilato de sec-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de hexadecilo,
15. metacrilato de octadecilo, acrilato o metacrilato de butoxi etilo u otros acrilatos o metacrilatos alcoxielílicos, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de sec-butilo y metacrilato de t-butilo, metacrilato de t-amilo, acrilato de t-butilo o t-amilo, acrilato
20. o metacrilato de ciclohexilo y similares. Pueden también utilizarse mezclas de estos ésteres. Los ésteres preferidos de ácido acrílico y de ácido metacrílico son los (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilésteres de ácido acrílico y metacrílico. Hasta unos 60% en
25. peso del éster pueden substituirse por otros monómeros alfa, beta-etilénicamente insaturados, tales como estireno, etileno, butadieno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida,



metacrilamida y similares. Sin embargo, preferentemente no se usa este otro monómero. - - - - -

- Entre los (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-hidroxialquilésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico que pueden utilizarse para preparar los materiales poliméricos según la invención se hallan tanto los monohidroxialquilésteres como los polihidroxialquilésteres, incluyendo acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato y metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato y metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato y metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato y metacrilato de 5-hidroxiamilo, acrilato y metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato y metacrilato de 8-hidroxioctilo, acrilato y metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, acrilato y metacrilato de 2,3-dihidroxibutilo y similares. Se pueden también utilizar mezclas de estos hidroxialquilésteres. Los hidroxialquilésteres preferidos son el metacrilato de 2-hidroxietilo y el metacrilato de 2-hidroxipropilo. - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre los ácidos carboxílicos alfa,beta-monoetilnicamente insaturados que pueden utilizarse para preparar los materiales poliméricos según la invención se hallan el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico y similares. Pueden también utilizarse semiácidos-ésteres de los ácidos dicarboxílicos, tales como bitaconato de metilo, bitaconato de butilo, bimalato de etilo y similares. Pueden también utilizarse mezclas de estos
- 20.
- 25.



5. ácidos. Los ácidos preferidos son el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Si bien un exceso de cualquiera del hidroxialquiléster o del ácido puede utilizarse en los materiales poliméricos según la invención, se prefiere en general utilizar aproximadamente cantidades equimolares de estos dos componentes. - - - - -

10. Los materiales poliméricos utilizados en la preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención pueden prepararse por medio de una gran variedad de procesos convencionales de polimerización por adición, incluyendo polimerización en masa, en disolución, en emulsión, en suspensión o en dispersión no acuosa. Se prefieren la polimerización en emulsión y en disolución. Pueden emplearse tanto sistemas de polimerización por radicales libres como redox, utilizando catalizadores convencionales de radicales libres o redox y agentes convenciones de transferencia de cadena. La temperatura a la que se realiza la reacción de polimerización variará según las variables de reacción tales como monómeros, tipo de polimerización, catalizador y disolventes, pero en general será del orden de unos 50 a unos 140°C. - - - - -

15.

20.

25. Para preparar las composiciones de recubrimiento en polvo, los materiales poliméricos pueden neutralizarse parcialmente, aislarse y disponerse en polvo. Puede utilizarse una gran variedad de bases inorgánicas y orgánicas como catalizadores alcalinos en la curación o curado de las composiciones de recubrimiento según la invención. Como se



- ha mencionado anteriormente, estos agentes fomentan el cura  
do por determinar la parcial neutralización de los grupos  
ácido carboxílico de los materiales poliméricos. Las bases  
representativas incluyen hidróxido sódico, hidróxido potás-  
sico, hidróxido amónico, hidróxido bórico, trietilamina, di-  
metilaminoetanol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. Los  
polímeros parcialmente neutralizados pueden pulverizarse  
por cualquier técnica conveniente, tal como coagulación, pre-  
cipitación, secado por congelación, secado por atomización,  
molturación y similares. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las composiciones de recubrimiento en polvo según  
la invención, que comprenden un polímero parcialmente neu-  
tralizado y en polvo y, opcionalmente, pigmentos, cargas,  
antioxidantes, plastificantes, mejoradores de la fluencia  
en fusión, estabilizantes u otros aditivos comunes, pueden  
aplicarse a una gran variedad de sustratos por cualquier  
técnica convencional, tal como recubrimiento por lecho flui-  
dizado, recubrimiento por lecho fluidizado cargado electros-  
táticamente o recubrimiento por atomización o nebulización  
electrostáticas. Los principales métodos comerciales de re-  
cubrimiento con polvos son el recubrimiento en lecho fluidi-  
zado, el recubrimiento en lecho fluidizado cargado electros-  
táticamente y el recubrimiento por atomización o nebuliza-  
ción electrostáticas. El recubrimiento por lecho fluidizado  
se realiza usualmente sumergiendo un objeto precalentado en  
un lecho de materiales de recubrimiento secos y finamente  
divididos, a lo que sigue en general un postcalentamiento pa
- 15.
- 20.
- 25.



- ra proporcionar un recubrimiento uniforme. Pueden obtenerse por este método recubrimientos de 5 a 50 milésimas de pulgada (aprox., 0,127 a 1,27 mm). El recubrimiento por el lecho fluidizado, atomización y nebulización electrostáticos implica normalmente el impartir una carga a las partículas, a lo que sigue la exposición del sustrato, usualmente conectado a masa, a esta niebla, pulverización o nube de resina de recubrimiento en polvo. Alternativamente, el objeto a recubrir puede cargarse antes de la etapa de recubrimiento.
- 5.
10. Usualmente, las partículas se proveen de una carga negativa, aunque algunos materiales son más útiles con carga positiva.

- Las composiciones de recubrimiento en polvo pueden prepararse por mezclado en seco, mezclado en fusión, mezclado en disolución u otras técnicas convencionales de modo que se forme un polvo de libre fluencia, resistente a la sinterización y a la aglomeración a las temperaturas de fusión y de curado. Entre los sustratos que se pueden recubrir con éxito se hallan los metales, incluyendo el acero, el vidrio, la madera conductora, los textiles, el papel y los plásticos. Las composiciones de recubrimiento en polvo pueden aplicarse directamente a la superficie del mismo sustrato o sobre una capa de imprimación que se haya aplicado previamente para mejorar la adhesión del recubrimiento. El sustrato recubierto puede entonces tratarse a una temperatura de unos 125 a unos 225°C y, preferentemente, unos 150 a unos 180°C para fundir y curar el recubrimiento. En general, la etapa de fusión y de curado precisa de unos 15 a unos 60 minutos. -
- 15.
- 20.
- 25.



La invención se describirá más particularmente en los siguientes ejemplos que se dan con el único fin de ilustrarla y en los que todas las temperaturas son en grados Centígrados y los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario. -----

5.

Ejemplo I

Se añaden 900 g de acrilato de etilo, 850 g de metacrilato de metilo, 159,6 g de metacrilato de hidroxietilo (94%), 100 g de ácido metacrílico y 60 g de bromotriclorometano a 17 g de sulfato de laurilsodio disueltos en 866 g de agua desionizada y la mezcla se emulsiona (mezcla A). Se disuelven 3 g de sulfato de laurilsodio y 3,7 g de carbonato sódico anhidro en 1010 g de agua desionizada, en un matraz de cuatro cuellos, de 5000 ml, con condensador de reflujo, termómetro y accesorios para la agitación y la purga con nitrógeno. El matraz se purga con nitrógeno durante 15 minutos y se calienta a 76°C. Se disuelven 10 g de persulfato sódico en 50 g de agua desionizada y se añaden al matraz a lo que siguen 125 g de mezcla A. La polimerización empieza y la temperatura se lleva a 81-82°C y se mantiene durante el resto de la polimerización. Al cabo de 10 minutos de la adición de la mezcla A, se empieza la adición gradual del resto de la mezcla A con un caudal que requiere 110 minutos para la adición completa. Después de 30 minutos de que la adición de la mezcla A está acabada, la temperatura se baja a 60°C y se añaden 0,50 g de hidroperóxido de t-butilo al 70% en 20 ml de agua desionizada y 0,40 g de sulfoxilato de formaldehído

10.

15.

20.

25.



sódico (Formopon) en 20 ml de agua desionizada. Después de 10 minutos, el producto se enfría a 25°C y se filtra a través de una tela en cuatro pliegues para dar un producto que tiene un pH de 1,55 y un contenido total de sólidos de 51% en peso. - - - - -

5.

Se diluyen 2500 g del anterior polímero de emulsión con 500 g de agua desionizada. El pH inicial es 1,55. Se añaden lentamente y con buena agitación 40 g de una disolución al 5% de carbonato sódico para dar un pH de 4,3, a lo que siguen 575 g de una disolución de hidróxido sódico al 2,5% y 35 g de agua desionizada hasta un pH final de 7,9 y un contenido total de sólidos de 35%. Esta emulsión se seca por atomización o por congelación para proporcionar un polvo que funde y que fluye formando una película continua a 175°C con una dureza típica Tukon de 11,9 KHN y una relación lineal de hinchamiento en dimetilformamida de 1,54. -

10.

15.

Ejemplo II

a) Secado por Atomización

La emulsión del Ejemplo I se diluye a un contenido total de sólidos de unos 35%, se filtra y se seca por atomización con una temperatura media de entrada de 115-125°C y una temperatura de salida de 50°C. Si se desea, pueden mezclarse con la emulsión, antes del secado por pulverización, 30 partes de dióxido de titanio por cada 70 partes de polímero para proporcionar un recubrimiento en polvo pigmentado. -

20.

25.



b) Secado por Congelación

Se colocan 100 g del polímero en emulsión del Ejemplo I, con o sin dióxido de titanio, en un matraz de fondo redondo y de 300 ml y se congelan en una mezcladora de acetona-hielo seco con una rotación constante del matraz para recubrir uniformemente la pared interior del matraz. El matraz se conecta a una bomba adecuada de vacío y a un sistema de trampa para mantener una presión de 2 mm de mercurio o menos durante un período de 24 horas. Acabada la eliminación del disolvente, permanece en el matraz un polvo adecuado para aplicaciones de recubrimiento en polvo. - - -

Ejemplo III

Se añaden 300 g de acrilato de butilo, 5,75 g de metacrilato de metilo, 79,8 g de metacrilato de hidroxietilo (94%), 50 g de ácido metacrílico y 30 g de bromotriclorometano a 8,5 g de sulfato de laurilsodio disuelto en 433 g de agua desionizada y la mezcla se emulsiona (mezcla B). Se disuelve 1,5 g de sulfato de laurilsodio en 460 g de agua desionizada en un matraz de cuatro cuellos y 3000 ml provisto de un condensador de reflujo, termómetro y accesorios para la agitación y el purgado con nitrógeno. El matraz se purga con nitrógeno durante 15 minutos y se calienta a 76°C. Se disuelven 5 g de persulfato sódico en 50 g de agua desionizada y se añaden al matraz a lo que sigue la adición de 62,5 g de mezcla B. La polimerización se inicia y la temperatura se lleva a 81-82°C y se mantiene durante el resto de la poli



merización. Después de 10 minutos desde la adición inicial de mezcla B, se inicia la adición gradual del resto de mezcla B a un caudal que requiere 110 minutos para la adición completa. Después de 30 minutos de acabada la adición de la

5. mezcla B, la temperatura se baja a 60°C y se añaden 0,29 g de hidroperóxido de t-butilo al 70% en 20 g de agua desionizada y 0,20 g de sulfoxilato de formaldehído sódico (Formopon) en 20 ml de agua desionizada. Después de 10 minutos, el producto se enfría a 25°C y se filtra a través de una tela en

10. cuatro pliegues para dar un producto que tiene un pH de 1,0 y un contenido total de sólidos de 51% en peso. - - - -

La emulsión se neutraliza por los procesos del

Ejemplo I a un pH de 9,0 y se seca por atomización o se seca por congelación para proporcionar un polvo que funde y que

15. circula formando una película a 175°C con una dureza típica Tukon de 13,2 KHN y una relación de hinchamiento en dimetilformamida de 1,9. - - - - -

Ejemplo IV

Se cargan 900 g de cloruro de metileno en un reactor de dos litros, parcialmente evacuado, capaz de resistir por lo menos 100 psig (aprox., 7,0 kg/cm<sup>2</sup>) y provisto de accesorios para la agitación, el calentamiento, la refrigeración y la medida de temperaturas. El reactor se hermetiza y se calienta a 105°C en que la presión es de unas 85 psig

20. (aprox., 5,9 kg/cm<sup>2</sup>). Se prepara una mezcla monomérica de

25. 192,5 g de acrilato de butilo, 420 g de metacrilato de metilo,



- 56 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (94%), 35 g de ácido metacrílico y 32,2 g de peroxoato de t-butilo y se añade gradualmente el reactor en un período de 80 minutos. La presión en este punto es de unas 92 psig (aprox., 6,4 kg/cm<sup>2</sup>).
5. Acabada la adición de la mezcla monomérica, la reacción se mantiene durante 30 minutos a 105°C y entonces se añaden 1,4 g de peroxoato de t-butilo en 130 g de cloruro de metileno en un período de 10 minutos. La reacción se mantiene entonces durante 30 minutos a 105°C y se enfría a 25°C. La presión, unas 14 psig (aprox., 0,98 kg/cm<sup>2</sup>), se alivia y el producto se saca del reactor y se filtra para dar un producto que tiene un contenido total de sólidos del 40%, una viscosidad de 260 cps y una conversión del 96%. - - - - -
- 10.

- Entonces se neutraliza el producto para adición a
15. 1000 g del producto (40% de sólidos poliméricos) con agitación de una disolución al 10% en peso de hidróxido potásico para dar un pH de unos 7,5 a unos 10,5 para el producto. - -

#### Ejemplo V

- Se prepara una mezcla monomérica combinando 250 g
20. de acrilato de butilo, 625 g de metacrilato de metilo, 80 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (94%), 50 g de ácido metacrílico y 15 g de catalizador de peróxido de benzoilo. En un matraz de cuatro cuellos y 3000 ml, provisto de un condensador de reflujo, termómetro y accesorios para el calentamiento y la agitación se combinan 255 g de acetato de n-butilo
25. y 876 g de tolueno y se calientan a la temperatura de reflu



- jo (114°C) con agitación moderada. La mezcla monomérica se añade gradualmente al disolvente en reflujo del matraz durante un período de 110 minutos. Después de la adición de monómeros, la temperatura se mantiene a reflujo durante
5. 30 minutos. Al acabar este período, se añade una disolución de 2 g de peróxido de benzoilo en 100 g de tolueno durante un período de 30 minutos. Entonces la reacción se mantiene de nuevo a reflujo durante 30 minutos, a lo que sigue el enfriado a temperatura ambiente. El producto tiene un contenido total de sólidos del 44,2% y una viscosidad de 1980 cps. Entonces el producto se neutraliza como en el Ejemplo IV.
10. -----

Ejemplo VI

- Se prepara una mezcla monomérica combinando 275 g de acrilato de butilo, 600 g de metacrilato de metilo, 80 g de metacrilato de beta-hidroxietilo (94%) y 50 g de ácido metacrílico. A esta mezcla se le añaden 30 g de peróxido de benzoilo y 10 g de dodecilmercaptano. En un matraz de cuatro cuellos y 3000 ml, provisto de un condensador de reflujo, termómetro y accesorios para el calentamiento y la agitación, se combinan 296 g de acetato de n-butilo y 957 g de tolueno y se calientan a temperatura de reflujo (114°C) con agitación moderada. La mezcla monomérica se añade gradualmente al disolvente en reflujo del matraz durante un período de 110 minutos. Después de la adición de los monómeros, la temperatura se mantiene a reflujo durante 30 minutos.
- 15.
- 20.
- 25.



Al acabarse este período, se añade una disolución de 2 g de peróxido de benzoylo en 175 g de tolueno durante un período de 30 minutos. Entonces la reacción se mantiene a reflujo durante 30 minutos a lo que sigue el enfriamiento a temperatura ambiente. El producto tiene un contenido total de sólidos de 40,0% y una viscosidad de 230 cps. Entonces el producto se neutraliza como en el Ejemplo IV. - - - - -

Ejemplo VII

Este ejemplo ilustra un proceso típico para aislar polímeros en disolución según la invención por técnicas de secado por congelación. - - - - -

Un matraz de fondo redondo y 2000 ml se carga con 150 g de una disolución polimérica al 40% de sólidos para el secado por congelación. La disolución polimérica se evapora a peso constante en un evaporador rotativo, empleando vapor de agua que calienta el matraz y un vacío de 20 pulgadas (aprox., 510 mm) de mercurio o menos. El residuo se disuelve en benceno y se repite el proceso de evaporación. El residuo se vuelve a disolver en benceno hasta un contenido de sólidos en disolución del 10%. La disolución se congela sobre las paredes del matraz haciendo girar el matraz con un ángulo de 45 grados en un baño de hielo seco-acetona. El matraz con su contenido congelado se fija mediante disposiciones adecuadas de trampa de líquido a una bomba de vacío capaz de mantener por lo menos 2 cm de mercurio. El polímero se aísla como sólido ligero después de 24 horas bajo vacío.



El sólido se convierte en polvo y se tamiza para proporcionar un polvo de malla 150 o inferior. - - - - -

Ejemplo VIII

5. Este ejemplo indica las propiedades típicas de los polímeros preparados según la invención cuando se aplican como recubrimiento en polvo. - - - - -

10. A los polímeros de los Ejemplos IV, V y VI se les añade 1% de un mejorador de la fluencia en fusión, tal como Modaflow, y los polímeros se neutralizan con hidróxido potásico o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y se secan por congelación a partir de benceno según se describe en el Ejemplo VII. - - - - -

15. El polvo secado por congelación se aplica a paneles de ensayo, de acero, conectados a masa, con un sistema de pulverización electrostática GEMA modelo 71 (Interrad Corporation, Greenwich, Connecticut) a una tensión de salida nominal de 50 KV. - - - - -

20. Los paneles con el polvo esparcido se colocan entonces en una estufa a 350°F, 375°F o 400°F (aprox., 177°C, 191°C y 204°C, respectivamente) para la fusión, la conversión en película y el curado y los paneles curados se valoran por medio de los siguientes ensayos: - - - - -

a) Resistencia a la Marcación -- Se coloca tela de muselina sobre el recubrimiento curado, se aplican pesos



Para proporcionar una presión de 2 psi (aprox., 0,14 kg/cm<sup>2</sup>) y el sistema se calienta durante 2 horas a 140°F (aprox., 60°C). Después del enfriado, se valora cualitativamente la marcación de la tela como nula, trazas, muy ligera, ligera, media, considerable, etc. - - - - -

5.

b) Agrietado en Frío -- El panel se somete a un esfuerzo provocado por una variación amplia y cíclica de temperatura. Un ciclo consiste en la inmersión en un baño de glicol-agua a -60°F (aprox., -48°C) durante 3 minutos a lo que sigue la inmersión en un baño de agua a 150°F (aprox., 66°C) durante 3 minutos y el examen de la película por lo que se refiere al agrietado. Los paneles se valoran con el número de ciclos que son capaces de resistir sin agrietarse.

10.

La Tabla I resume las propiedades de los polímeros de los Ejemplos IV, V y VI cuando se aplican como recubrimientos en polvo y se curan como se ha descrito anteriormente a 350°F, 375°F ó 400°F (aprox., 177°C, 191°C y 204°C, respectivamente). - - - - -

15.

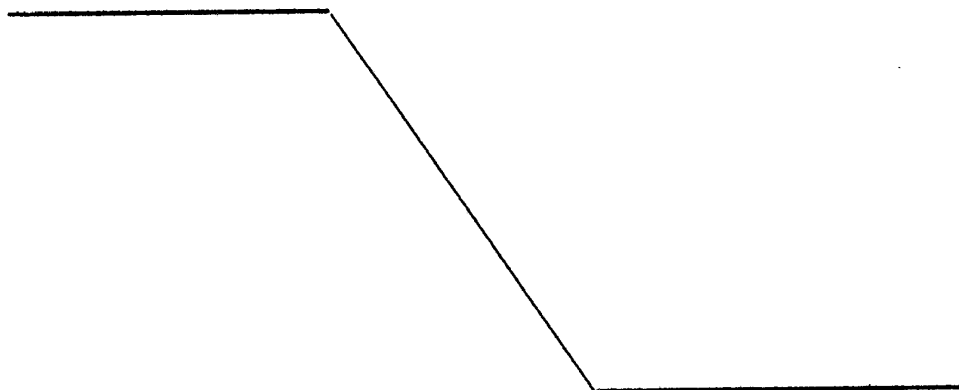




TABLA I

Polímero del Ejemplo N°	% Base	Agridado en Frío		Marcación a 140°F (aprox., 60°C)		
		Curado de 30 minutos		Curado de 30 minutos		
		350°F (177°C)	375°F (191°C)	350°F (177°C)	375°F (191°C)	400°F (204°C)
IV	0,5% KOH	1	1	muy ligero	muy ligero	0
	1,0% KOH	1	>10	muy ligero	0	0
V	---	1	1	ligero	ligero	ligero
	1% DMP*	4	5	muy ligero	muy ligero	muy ligero
VI	3% DMP*	1	>10	trazas	0	0
	0,25% KOH	2	2	ligero	muy ligero	muy ligero
	0,50% KOH	1	>10	muy ligero	trazas	trazas
	1,00% KOH	>10	>10	0	0	0

\* 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol



Cuando se aplican otros polímeros neutralizados según la invención a paneles de acero y se curan se obtienen recubrimientos similares útiles. - - - - -

Ejemplo IX

5. Este ejemplo ilustra el efecto de la variación de los grados de neutralización con el curado de los polímeros preparados y utilizados según la invención. - - - - -

10. Siguiendo el proceso del Ejemplo IV, el polímero no neutralizado de este ejemplo se trata con varios porcentajes diferentes (calculado sobre el peso del polímero) de hidróxido potásico. Los polímeros neutralizados se aplican entonces de una disolución a paneles de vidrio y se curan a 175°C. La eficacia de la curación se valora entonces por de terminación de la relación de hinchado de la película curada con un calibre Ames después de la inmersión en dimetilforma mida a 175°C durante 60 minutos. La Tabla II resume los resultados de estos ensayos. - - - - -

TABLA II

<u>% KOH</u>	<u>% de Grupos Acido Totales Neutralizados (calc.)</u>	<u>pH</u>	<u>Relación de Hinchado</u>
0	0	5,9	soluble
0,25	7	7,7	2,3
0,50	14	7,9	1,8
1,00	27	8,1	1,7
1,50	41	8,2	1,6



2,00	54	8,4	1,6
3,26	90	9,1	1,9
3,46	95	9,4	2,2
3,65	100	10,6	3,0
3,84	105	11,8	soluble
4,02	110	12,0	soluble

- Los datos anteriores demuestran que el curado práctico de los polímeros preparados utilizados según la invención tiene lugar cuando se neutralizan de unos 7 a unos 95% de los grupos totales ácido, siendo óptimo el curado con unos 30 a 70% de los grupos totales ácido neutralizados.
5. Cuando se añade un pigmento, tal como dióxido de titanio, se hallan características similares de curado de los polímeros. Cuando se neutralizan otros polímeros según la invención como se ha descrito anteriormente, se obtienen relaciones similares de curado y de hinchado. - - - - -
- 10.

Ejemplo X

- Este ejemplo indica la preparación de una pintura de recubrimiento en polvo típica, utilizando polímeros preparados según la invención. - - - - -
15. Una mezcla de 723 g de un polímero en disolución similar al descrito en el Ejemplo IV pero al 41,5% de sólidos, 1500 g de dióxido de rutilo titanio y 777 g de cloruro de metileno se muelen durante 16 horas en un molino de bolas de cerámica de un galón (aprox., 3,79 l). - - - - -



5. Se agita una mezcla de 19400 g del polímero en di-  
 solución al 41,5% de sólidos, 7642 g del concentrado de pig-  
 mento preparado anteriormente, 176 g de una mezcla de pesos  
 iguales de mejorador de la fluencia en fusión Modaflow y de  
 cloruro de metileno y una disolución de 88,5 g de hidróxido  
 potásico en 206,5 g de metanol, en una cuba de cinco galones  
 (aprox., 19 l) para proporcionar una pintura al 45,9% de só-  
 lidos. - - - - -

10. Una porción de la anterior pintura se reduce al  
 20% por adición de cloruro de metileno y se seca por atomi-  
 zación en un secador de atomización de fondo cónico Bowen  
 bajo las siguientes condiciones: - - - - -

	Temperatura del aire de entrada	67°C
	Temperatura del aire de salida	43°C
15.	Caudal de alimentación de aire	100 CFM (aprox., 47,2 l/seg)
	Caudal de alimentación de pintura (20%)	110 ml/min
	Tipo del atomizador	2 toberas de fluido, 55/45
	Presión del atomizador	40 psig (aprox., 2,8 kg/cm <sup>2</sup> )

20. Las partículas de la pintura en polvo seca son apro-  
 ximadamente esféricas oscilando el tamaño de partículas entre  
 aproximadamente 2 y 2,5 micras, y la pintura tiene un conte-  
 nido de volátiles de 1,5% en peso. - - - - -

25. Debe sobreentenderse que pueden realizarse cambios  
 y variaciones sin salir del espíritu y alcance de la inven-  
 ción, tal como lo definen las reivindicaciones. - - - - -



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Mejoras en los métodos relativos a composiciones de recubrimiento en polvo, caracterizadas por someter a condiciones de polimerización a los siguientes monómeros: -
- (1) de 1 a 30% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización) de uno o más (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-hidroxialquilésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico; - - - -
10. (2) de 1 a 30% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización) de uno o más ácidos carboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados; y - - - - -
- (3) de 55 a 98% en peso (de los monómeros totales sometidos a polimerización) de uno o más (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o una mezcla de los mismos con hasta 60% en peso (de la mezcla) de otro monómero copolimerizable alfa,beta-etilénicamente insaturado; - - - - -
15. siendo de un 7 a un 95% de los grupos ácido carboxílico del material polimérico en forma de grupos carboxilato neutralizados mediante hidróxido o carbonato de metal al-
- 20.



calino o alcalinotérreo, y mezclándose eventualmente los polímeros así formados. - - - - -

5. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por polimerizar una mezcla de los monómeros (1), (2) y (3) que no contiene dicho otro monómero copolimerizable. - -

10. 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por actuar de forma que se constituye un polímero o una mezcla de polímeros de 5 a 10% en peso de monómero(s) (1); de 4 a 6% en peso de monómero(s) (2); y de 84 a 91% en peso de monómero(s) (3) que no contiene dicho otro monómero copolimerizable. - - - - -

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el hidroxialquiléster es metacrilato de 2-hidroxietilo. - - - - -

15. 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el ácido carboxílico es ácido acrílico o ácido metacrílico. - - - - -

20. 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el hidroxialquiléster es ácido 2-hidroxietilmetacrílico y el alquiléster es una mezcla de un (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilacrilato y metilmetacrilato. - -

7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilacrilato es acrilato de etilo y/o acrilato de butilo. - - - - -



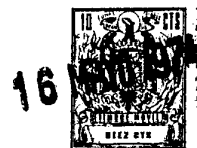
8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque del 30 al 70% de los grupos carboxílico del polímero son en forma de grupos carboxilato neutralizados. - - - - -

5. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por incorporar a dicha composición un pigmento u otro ingrediente útil en recubrimientos en polvo. - - - - -

10. 10.- Mejoras en los métodos del tipo enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas por la formación de una nube o de un lecho fluidizado del polímero o composición polimérica obtenidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y la aplicación de un recubrimiento al artículo mediante el hacer que las partículas se adhieran a la superficie del artículo por fusión o atracción electrostática, aplicándose como polímero en polvo la composición preparada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores. - -

11.- "MEJORAS EN LOS METODOS RELATIVOS A COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO EN POLVO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintisiete hojas, foliadas



y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 16 MAYO 1974

P.A. M. CURELL SUÑOL