

428.143

Int. Cl.: C08F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE UCB, S.A. DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES (Belgica) 4, Chaussée de Charleroi

S o b r e

PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE SE ENDURECEN CON EL CALOR Y PULVERULENTAS.

BAD ORIGINAL

La invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones acrílicas que se endurecen con el calor y se presentan en forma de polvo; las composiciones preparadas de esta manera pueden utilizarse para la producción de enlucidos y piezas moldeadas.

El interés de estas composiciones acrílicas termoendurecibles, reside en que son capaces de producir revestimientos que aparecen reticulados en su estado final, resultando de tal manera prácticamente insolubles o infusibles, cosa que no sucede con los revestimientos formados partiendo de composiciones filmógenas termoplásticas, que continúan siendo sensibles a los disolventes, y fusibles. En un principio, las composiciones para revestimiento termoendurecibles, se presentaban en la forma de una solución de resina termoendurecible en un disolvente orgánico. Después de aplicarse la solución al sustrato destinado al revestimiento, se evaporaba el disolvente, y se endurecía por medio del calor la película resinosa aplicada de dicha forma.

Esta modalidad de aplicación de los revestimientos, ofrece inconvenientes, debidos al empleo de disolventes, que constituyen un permanente peligro de incendio, de explosión y de intoxicación. Por este motivo, se ha intentado preparar composiciones resinosas filmógenas termoreticulables, sin contenido de disolventes, y estos trabajos de investigación han llevado finalmente a la producción de compuestos termoendurecibles, presentados en forma de pulverizados.

- Las ventajas de estos pulverizados son numerosas, por una parte se suprime por completo el problema de los disolventes, y por otra, los pulverizados termoendurecibles se utilizan al 100%, teniendo en cuenta que solamente el polvo en contacto directo con el sustrato queda retenido por este último, recuperándose para posterior utilización el pulverizado excedente. Con este método, es posible, en definitiva, obtener un revestimiento relativamente espeso en una sola capa, lo que no sucede cuando se utiliza una solución de un polímero termoendurecible en un disolvente orgánico.
- 5.- Existen diversas técnicas de aplicación de los pulverizados termoendurecibles, las principales de las cuales son, el empleo por una parte de un lecho fluidizado, y por otra, de una pistola electrostática.
- 10.- El procedimiento en lecho fluidizado, consiste en precalentar el objeto que se pretende revestir, hasta una temperatura superior a la temperatura de fusión del pulverizado que vá a aplicarse, y en introducir después, en una masa fluidizada, la composición termoendurecible pulverulenta, para que la superficie del objeto se cubra de partículas del citado compuesto. El objeto revestido de tal manera, se cuece entonces al horno para comunicar a la película recubierta, su espacio, su insolubilidad, su infusibilidad y sus propiedades mecánicas definitivas. Por su parte, el procedimiento de la pistola electrostática, permite obtener capas de revestimiento, que puedan llegar a un espesor de hasta 100 micras, sin que sea necesario el precalentamiento del sustrato destinado al revestimiento.
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

- 5.- En esta técnica, el pulverizado se carga con un potencial aproximado de 50.000 voltios, y se aplica valiéndose de pistola pulverizadora. El pulverizador cargado de electricidad como se indica, se aplica con exceso sobre el sustrato de revestimiento, de forma que se recubra toda su superficie. Entre las partículas de polvo proyectadas de este modo contra el sustrato, sólo se retienen las que se ponen en contacto directo con el mismo, y no las demás, debido al efecto aislante del pulverizado anteriormente adherido. El objeto revestido de pulverizado, se somete entonces a cocción para fundir las partículas en una película uniforme, y para reticular al mismo tiempo dicha película, al objeto de conferirle sus propiedades mecánicas y químicas definitivas.
- 10.- Las composiciones pulverulentas termoendurecibles, disfrutaban ya de aplicación generalizada en la construcción de aparatos electrodomésticos, muebles de jardín, bicicletas, accesorios para la industria del automóvil, etc. Por lo general, contienen un aglomerante orgánico termoendurecible, rellenos, pigmentos, catalizadores y aditivos diversos para adaptar su comportamiento a su definitivo empleo.
- 15.- Es difícil preparar composiciones termoendurecibles pulverulentas perfectas, ya que las mismas han de responder a criterios a menudo contradictorios. Por ejemplo, estos pulverizados no pueden reaglomerarse durante su manipulación, su transporte y su manipulación, lo que supone que si el pulverizado contiene un aglomerante amorfo, el mismo habrá de poseer una temperatura de transición vidriosa suficientemente elevada. Por otra
- 20.-
- 25.-
- 30.-

- parte, para que las partículas del polvo puedan soldarse y formar una película perfectamente homogénea y uniforme es preciso que la temperatura de reblandecimiento del aglomerante sea lo suficientemente baja como para asegurar un buen hamedecimiento de los pigmentos y de las demás materias sólidas que acompañan al aglomerante en la formulación de las citadas composiciones pulverulentas termoendurecibles. Además, el polvo debe ser capaz de fundir a una temperatura elevada, con preferencia entre 140 y 250°C, para formar una película regular antes de que comience la reacción de reticulación que habrá de conducir al endurecimiento final. Finalmente, para obtener un buen acabado de la película fundida sobre la superficie del sustrato, conviene que la tensión superficial, al igual que la viscosidad del aglomerante orgánico en su estado de fundición, sean lo suficientemente bajas. Teniendo en cuenta todos los imperativos procedentes, se admite generalmente que un aglomerante conveniente para un compuesto pulverulento termoendurecible, ha de presentar una temperatura de vitrificación (T_g) superior a 40° C, e inferior a 80° C, una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 70 y 130°C, y una viscosidad en estado de fundido que oscile entre los 10 y los 5000 poises a 180° C.

La temperatura de vitrificación (t_g) es aquella con la que una materia vidriosa pierde su rigidez y su dureza, ofreciendo un comportamiento análogo al de un elastómero; más concretamente, es la temperatura con la que la materia mencionada presenta una amorti-

guación mecánica máxima a baja frecuencia, por ejemplo de un ciclo por segundo.

La viscosidad en el estado de fundido (μ_T), está relacionada con la masa molar media en peso (M_w) y con la temperatura de vitrificación T_g , por medio de la ecuación de William LENDEL & FERRY.

5.-

$$\log \mu_T = a \log M_w - \frac{17,44 (T - T_g)}{51,6 + T - T_g} + K$$

10.-

en la que a y K son constantes.

De aquí resulta, que los polímeros deben tener unas masas molares relativamente bajas, situadas con preferencia entre 2000 y 8000 (determinadas mediante osmometría bajo tensión de vapor) cuando la cocción se efectúa entre 140 y 250° C (T).

15.-

Existen diferentes tipos de composiciones pulverulentas termoendurecibles. El más conocido está basado en las resinas epóxido. Sin embargo, su comportamiento a la intemperie deja mucho que desear, a consecuencia de un fenómeno de fragmentación rápida que se traduce en una pérdida de brillo seguida de la desarticulación del revestimiento en forma de harina.

20.-

Otro tipo es a base de poliésteres. Constituye una sensible mejora en comparación con el tipo epóxido, gracias a su mayor resistencia a la intemperie, sin que por ello llegue a constituir la solución ideal. Es bien conocida, concretamente, la sensibilidad de los poliésteres a la hidrólisis. Además, las dificultades con que se tropieza en la consecución de una T_g lo suficientemente elevada como para suprimir

25.-

30.-

la tendencia a la reaglomeración en el transcurso del almacenamiento, representa una falta de fiabilidad, tanto para la fabricación, como para el empleo.

5.- Todas estas dificultades, no se presentan con los pulverizados termoendurecibles, cuyo aglomerante está constituido por un copolímero acrílico, y además los revestimientos obtenidos con tales pulverizados poseen una notable estabilidad ante la luz y la intemperie.

10.- Los procedimientos de preparación de pulverizados termoendurecibles acrílicos, en atención a la pulverización electrostática y el moldeado, han constituido ya el objeto de distintas patentes y publicaciones. Todos estos pulverizados acrílicos presentan en común la característica de que el aglomerante acrílico se compone de una cadena polimérica en la que los grupos reactivos de reticulación, llamados también grupos reticulógenos, se distribuyen estadísticamente. Sin embargo, la repartición estadística de los grupos reticulógenos en la cadena, tiene el defecto de que macromoléculas abundantes en grupos reticulógenos se ponen en contacto con otras que no los contiene. Este fenómeno se vé además reforzado por el hecho de que las masas molares utilizadas para la preparación de pulverizados termoendurecibles, han de ser necesariamente bajas. Hay que añadir, además, que la composición del aglomerante se aparta de su composición inicial en el transcurso de la polimerización, acentuándose aún más la heterogeneidad

15.-

20.-

25.-

30.-

- de distribución de los focos reactivos, por efecto cinético. Finalmente, los focos reticulógenos en el seno de la molécula, son menos reactivos como resultado de una inhibición estérica, que los que se encuentran próximos al extremo de la cadena. De todo ello se desprende, que las películas finales de revestimiento, depositadas sobre el sustrato, se componen de porciones excesivamente reticuladas y alternadas con otras porciones que no lo son tanto.
- 5.-
- 10.- En resumen, la teoría de FLORY ("Principles of Polymer Chemistry, página 347 a 374, Cornell University Press, Nueva York, 1953) señala que la insolubilización de una resina con distribución no estadística de los puntos de reticulación, se verifica partiendo de dos enlaces por cadena. La repartición estadística de los focos obliga a operar sobre un conjunto de grupos funcionales más elevado que el mínimo teórico, para conseguir un máximo de insolubilización, teniendo en cuenta lo reducido de las masas molares que intervienen. De aquí resulta una heterogeneidad en la densidad de reticulación, con formación de núcleos de elevada densidad, que confieren propiedades mecánicas inferiores a las del polímero endurecido.
- 15.-
- 20.-
- 25.- El objeto de la presente invención, es evitar los inconvenientes de la distribución estadística de los puntos reticulógenos, en el aglomerante de los pulverizados termoendurecibles acrílicos. Esta finalidad se alcanza de acuerdo con la presente invención, mediante el empleo de un aglomerante acrílico -
- 30.-

- termoendurecible, que contiene focos reticulógenos, no solamente en toda la longitud de la cadena polímera, sino también, al menos en un extremo de la misma. Dicho en otras palabras, se utiliza como aglomerante para pulverizados acrílicos termoendurecibles, un polímero acrílico semitelequémico y/o telequémico. En el contexto de la presente invención, se dice que los polímeros son semitelequémicos, o bien telequémicos, cuando un extremo, o bien ambos extremos de la cadena macromolecular lineal presentan (n) cuando menos un punto reticulógeno.
- 5.-
- 10.-

La incorporación de grupos telequémicos a una resina termoendurecible, permite superar en gran manera los inconvenientes anteriormente descritos, a que conduce la distribución puramente estadística de los grupos funcionales en la cadena macromolecular.

15.-

En primer lugar, la curva de distribución de los grupos reactivos de cada molécula, se hace más estrecha, adelantándose en una o varias unidades, en los casos respectivos de resinas semitelequémicas, telequémicas o politelequémicas.

20.-

La consecuencia de ello, es que la probabilidad de que las moléculas quédan sin enlazar, o solamente en forma muy débil dentro de la red, después de la reticulación, se hace prácticamente nula, mejorando con ello automáticamente las características de resistencia a los disolventes.

25.-

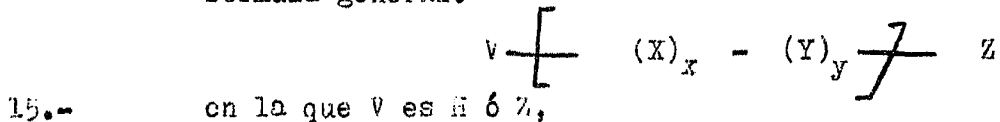
La eliminación en un polímero de los extremos de cadena no reticulógenos, en la totalidad en el caso de las resinas telequémicas, y parcialmente en el

30.-

- caso de las resinas semitelequéllicas, reporta inmedia
tas ventajas. En primer lugar, la accesibilidad de -
los grupos terminales, les confiere una mayor reactivi-
5.- dad ante la reticulación. Ello permite utilizar in-
dices de agente de reticulación más aproximados a los
valores teóricos. En segundo lugar, se obtiene una ta
sa de gelificación más elevada que en el caso de una
resina estadística para un número igual de focos. Di-
cho en otras palabras, la reticulación se obtiene a -
10.- un nivel menor de grupos reticulógenos, distribuidos -
más regularmente por toda la longitud de las cadenas
de polímeros. En la red tridimensional formada por la
reticulación de estos polímeros, eventualmente con au
xilio de agentes de reticulación, ello se traduce a -
15.- nivel molecular, en la formación de una malla de di-
mensión más homogénea y repartida más uniformemente en
la red. Es bien conocida la repercusión de tal circun
stancia en las propiedades mecánicas.
- El efecto óptico se obtiene con una resina -
20.- lineal o ramificada completamente telequéllica, pero la
mejora es ya importante en el caso de una estructura -
lineal semitelequéllica o incluso ramificada, que no con
tiene más que un grupo telequéllico.
- Finalmente, en el caso de que el grupo reti
25.- culógeno terminal sea químicamente diferente de los -
grupos reticulógenos en la longitud de la cadena, es
posible, mediante la cuidadosa elección de los clemen
tos del sistema de reticulación, el obtener un reticu
lado secuencial: en una primera fase, de reacción de
30.- un grupo terminal con un grupo reticulógeno de la ca-

dena, o con el agente de reticulación, se produce un alargamiento de la cadena, prácticamente sin insolubilización, la reticulación propiamente dicha no se verifica sino posteriormente, en una segunda fase, -
 5.- por reacción de los grupos reticulógenos de la cadena entre sí, con o sin intervención del agente de reticulación.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros lineales o ramificados, telequéricos o semi-telequéricos que convienen de manera muy especial como aglomerantes de los pulverizados acrílicos, presentan una composición media que responde a la siguiente fórmula general:



etilénicamente insaturado, portador de un grupo $\text{>C} = \text{C}<$ polimerizable y de otro grupo reactivo por lo menos, escogido entre OH,
 20.- $\text{-N-CH}_2\text{OR}$ (donde R y R' son un H o un alquilo inferior) COOH o anhídrido y $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{matrix} \text{C}<$;

Y es el radical que procede a un monómero etilénicamente insaturado, portador exclusivamente de un grupo $\text{>C} = \text{C}<$ polimerizable,

25.- Z es un radical hidrocarbonato, portador de al menos un grupo reactivo escogido entre OH, COOH ó NH_2 ,

x es un número de 0 a 10,

y es el número necesario de moléculas del monómero etilénicamente insaturado Y para que

30.-

el peso molecular de la cadena polímera $-(X)_x$
 $(Y)_y$ se encuentre comprendido entre 2000 y -
8000 repartiéndose en esta ocasión los x radicales X , -
y los radicales Y , estadísticamente a lo largo de la -
5.- cadena polímera $-(X)_x - (Y)_y$ - conforme a la cinética
de polimerización.

Como ejemplos de compuestos cuyo radical se
representa por medio de X en la fórmula general, se ci-
tarán especialmente al: alcohol alílico, ácido acrílico,
10.- ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido
acrilaminoglicólico, ésteres acrílicos o metacrílicos -
de dioles como el acrilato o metacrilato del 2-hidro-
xi-etilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidro-
xibutilo, etc., el acrilato o metacrilato de glicídilo,
15.- anhídrido maléico, anhídrido itacónico, monomaleatos y
monofumaratos de metilo, etilo, propilo, butilo, isobu-
tulo, 2-etilhexilo, etc., la N -metilol-(met)acrilamida,
y sus derivados alcoxilados, como la N -butoximetil-
(met)acrilamida, la N -metoximetil-(met)acrilamida, la
20.- diacetona-(met)acrilamida, etc.

Como ejemplos de compuestos cuyo radical se
encuentra representado por Y en la fórmula general, se
citarán: los ésteres alcoholados del ácido acrílico ó
del ácido metacrílico. como el acrilato y/o el metacri-
25.- lato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo, etc., la
acrilamida y la metacrilamida, el acrilonitrilo, y el
metacrilonitrilo, el acetato de vinilo, el estireno, -
el alfa-metilestireno, los éteres vinílicos, etc. Es-
tos compuestos pueden utilizarse solos o mezclados, a
30.- condición sin embargo de que la cadena polímera $-(X)_x$

$(Y)_y$ - así obtenida presenta una Tg comprendida entre 40° C y aproximadamente 80° C.

- En el caso de un polímero semitelequérico, $V = H$, procediendo este hidrógeno del grupo SH de un agente de transferencia ZH de tipo mercaptano, portador de por lo menos un grupo funcional suplementario, como el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el ácido 3-mercapto-propiónico, el ácido tiomálico (Z contiene un grupo COOH), el beta-mercaptoetanol, el tioglicol (Z contiene un grupo OH), la cisteína a sus ésteres alcoholados, la cisteamina, etc. (Z contiene un grupo NH_2). Otros agentes de transferencia apropiados, son los disulfuros, dixantogenatos y ditíodixantogenatos de alcoholo, de arilo, de aralquilo, de cicloalquilo portadores al menos de un grupo funcional suplementario.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- Por otra parte, en el caso de un polímero -telequérico, V es igual a Z , y este radical procede de un iniciador de polimerización radicalar ZZ portador de dos grupos COOH, como por ejemplo, el ácido 4,4'-azo-bis(4-cianopentóico), de dos grupos OH, como por ejemplo, el 3,3'-bis-azo(3-cianobutanol), de dos grupos NH_2 , etc., En el momento de la iniciación, la molécula se escinde en dos radicales portadores de grupos funcionales, uno de los cuales constituye V ($V = Z$), y el otro Z .
- 20.-
- 25.-

- En lo que se refiere a la cadena polímera lineal $(X)_x - (Y)_y$, se entiende que las x moléculas de X , y las y moléculas de Y , se reparten estadísticamente a lo largo de la cadena, siguiendo el crite-
- 30.-

- rio de cinética de la polimerización; no hemos de referirnos por tanto aquí, a bloques que contengan x moléculas de X y a bloques que contengan y moléculas de Y. Como se ha detallado anteriormente, el valor de x se encuentra comprendido entre 0 y 10, mientras que y es el número de moléculas de Y que es preciso utilizar para que la cadena polímera lineal, presente un peso molecular de 2000 a 8000. Y puede estar representado por uno o varios de los monómeros citados anteriormente, bajo la condición fundamental de que este o estos monómeros proporcionen (n) un polímero que responda a la fórmula general antes expresada, que posee una temperatura de vitrificación T_g comprendida entre unos 40°C y unos 80°C .
- 5.-
- 10.-
- 15.- Se preparan los polímeros de la fórmula general antes expresada, mediante las técnicas ya conocidas de polimerización en solución en un disolvente orgánico, o de polimerización en suspensión en un medio acuoso. Así, en el caso de la preparación de polímeros semitelequéricos mediante polimerización en solución orgánica, se copolimerizan los monómeros cuyos radicales se encuentran representados por X e Y, en un disolvente orgánico inerte (benceno, tolueno, xilenos, dioxano, tetrahidrofurano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, isopropanol, isobutanol, n-butanol, alcohol isocamílico, etc.,) en atmósfera gaseosa inerte (nitrógeno, dióxido de carbono, argón, metano, etc.) en presencia de una pequeña cantidad de un iniciador de polimerización radicalar (peróxido de benzofilo, de laurofilo, de acetilciclohexano-sulfonilo, de diisobuti-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

- riilo, de decancílo; hidroperóxido de t-butilo; peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), de diisopropilo; peroxipivalato de t-butilo; azo-bis-(isobutironitrilo) etc.,) y de una cantidad importante del agente de -
- 5.- transferencia de cadena formador del radical Z definido, con anterioridad. La pequeña cantidad de iniciador, representa menos del 0,1% en peso del polímero semitelequérico, mientras que la cantidad importante del agente de transferencia Z, representa del 1 al -
- 10.- 4% en peso del polímero semitelequérico; de esta manera se obtienen polímeros que contienen por lo menos el 98 % en peso de cadenas semitelequéricas.

- Por el contrario, para preparar un polímero sustancialmente telequéricos, mediante polimerización en solución, se procede como para la preparación del -
- 15.- polímero semitelequérico descrito anteriormente, pero sustituyendo el iniciador de polimerización radicalar del tipo antes citado, y el agente de transferencia de la cadena constituyente del radical Z por un iniciador de polimerización radicalar, portador de dos grupos -
- 20.- COOH, OH, NH₂, etc., como por ejemplo, el ácido 4,4'-azo-bis-(4-cianopentanóico), etc.

- En el cuadro que sigue, se citan diferentes ejemplos no limitativos de polímeros semitelequéricos y telequéricos utilizables en los pulverizados acrílicos termoendurecibles acordes con la presente invención.
- 25.-

En este cuadro se utilizan las siguientes abreviaturas:

- 30.- AA : ácido acrílico

- AAm : acrilamida
AB : acrilato de butilo
AE : acrilato de etilo
AHB : acrilato de hidroxibutilo
5.- AM : anhídrido maléico
BMMA : butoximetil-metacrilamida
MAM : metacrilato de metilo
MAG : metacrilato de glucídilo
Sty : estireno
10.- R₁ : radical 2-ciano-isopropilo procedente del -
azo-bis-isobutironitrilo
R₂ : radical fenilo procedente del peróxido de benzoino
V : H procedente del beta-mercaptoetanol, cuando Z
15.- lleva un grupo OH, con H procedente del ácido
tioglicólico, mientras Z lleva un grupo COOH
H procedente de la cisteamina, cuando Z lleva
un grupo NH₂
COOH procedente del ácido 4,4-azo-bis(4-ciano-
20.- propiónico) cuando Z lleva un grupo COOH
Z : radical portador de un grupo OH derivado del
beta-mercaptoetanol
radical portador de un grupo COOH derivado del
ácido tioglicólico
25.- : radical portador de un grupo NH₂ derivado de -
lacisteamina
radical portador de un grupo COOH derivado del
ácido 4,4-azo-bis(4-cianopropiónico)

El peso molecular medio \bar{M}_n que se cita en el
30.- cuadro, se ha determinado con un osmómetro bajo tensión

de vapor. Los valores numéricos que aparecen en las -
columnas V, X, Y, Z, son el número de moles de materias
primas utilizados para proporcionar los radicales V, X,
Y y Z.

	V	X	Y	Z	\bar{M}_n
5.-					
<u>I. Polímeros semiteléuicos</u>					
	H	1	AA	2,91 MAM	22,75 OH 0,98 3500
				AE 9,1 R ₁	0,02
	H	1	AA	2,91 MAM	22,75 COOH 0,98 3500
				AE 9,1 R ₁	0,02
10.-	H	1	AA	2,91 AE	9,1 NH ₂ 0,98 3500
				MAM 22,75 R ₁	0,02
	H	1	AHB	5,15 MAM	29,25 OH 0,98 4500
				AE 4,27 R ₂	0,02
				AAm 5,7	
15.-	H	1	AHB	5,15 AAm	5,7 COOH 0,98 4500
				AE 4,27 R ₂	0,02
				MAM 29,25	
	H	1	BMMA	4,32 MAM	70 OH 0,98 3700
				AE 10 R ₁	0,02
20.-	H	1	MAG	3,35 MAM	24,70 COOH 0,98 3800
				AB 4,38 R ₁	0,02
	H	1	AM	4,21 MAM	12,60 COOH 0,98 4200
				Sty 12,51 R ₁	0,02
25.-				AB 9,36	
	H	1	AM	4,21 MAM	12,60 NH ₂ 0,98 4200
				Sty 12,51 R ₁	0,02
<u>II. Polímeros telequélucos</u>					
				AB 9,36	
	COOH	1	AA	2,91 MAM	22,75 COOH 1 3500
30.-				AE 9,1	

Los polímeros telequélícos o semitelequélícos anteriormente descritos, constituyen el aglomerante de base (A) de los pulverizados acrílicos termoendurecibles de acuerdo con la presente invención.

5.- Estos pulverizados contienen:

(A) 100 partes en peso del aglomerante, que es el polímero telequélíco o semitelequélíco que obedece a la fórmula general (I) anterior.

10.- (B) de 0 a 100 partes en peso de agente de reticulación,

(C) de 0 a 100 partes en peso de pigmento,

(D) de 0 a 200 partes en peso de relleno convencional,

(E) de 0 a 5 partes en peso de un catalizador,

(F) de 0 a 80 partes en peso de aditivos convencionales

15.- los diversos para pulverizados acrílicos

(B) Agentes de reticulación.

Los aglomerantes de acuerdo con la invención que contienen grupos

$\begin{array}{c} R \\ | \\ -N-CH OR' \end{array}$ (siendo R y R' un H o un alquilo inferior) no

20.- deben contener necesariamente agentes de reticulación toda vez que estos grupos permiten una autorreticulación. Lo mismo sucede con los aglomerantes acordes -

con la invención, que contienen al mismo tiempo grupos terminales COOH y grupos OH ó epóxido en la cade-

25.- na polímera, o, a la inversa, grupos OH o epóxido terminales y grupos COOH en la cadena polímera. No obstante, en general se utiliza un agente de reticula-

ción que se escogerá en función de la naturaleza de -

los grupos reactivos existentes en el aglomerante, -

30.- empleándose tal cantidad, que el agente de reticula-

ción proporciona de 0,7 a 1,4 grupos reactivos por cada uno de los que existen en la cadena del aglomerante.

- 5.- Cuando el aglomerante de acuerdo con la invención contenga grupos OH, se utilizarán especialmente, como agentes de reticulación.
- isocianatos bloqueados con fenol, caprolactama, oxima, etc., siendo estos isocianatos, por ejemplo, el isoforon-diisocianato, hexametileno-diisocianato, -
 - 10.- dicitolohesilmentano-diisocianato, y productos de adición de estos isocianatos excedentes de los compuestos polihidroxilados, como el glicerol, el trimetilolpropano, etc.,
 - anhídridos de ácido policarboxílicos, como el anhídrido trimelítico, pirromelítico, ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, etc., o mezclas de -
 - 15.- estos anhídridos con un poliepóxido, como el isocianurato de triglicidilo, etc,
 - resinas de melamina, como la hexametoxi o la hexabutoxi-metilol-melamina, etc.
 - 20.-
 - resinas epóxido obtenidas mediante la adición de la apicloridina al bisfenol A; etc.

25.- Cuando el aglomerante según la invención contiene grupos COOH o grupos anhídrido, se emplean como agentes de reticulación:

- éteres glicidílicos de compuestos polihidroxilados, como el éter triglicidilo de glicerol, de pentarritritol, o de bisfenol A;
- ésteres glicidílicos como el ftalato o el tetrahidroftalato de diglicidilo, la diglicidilhidantoína,
- 30.-

- diglicidilaminas como la diglicidilanilina,
- el isocianurato de triglicidilo.

Cuando el aglomerante de acuerdo con la invención contiene grupos epóxido, se utilizan especialmente como agentes de reticulación:

- 5.-
 - ácidos carboxílicos polivalentes, como el ácido adípico, succínico, trimelítico, etc.,
 - resinas acrílicas que contengan grupos COOH libres;
 - poliésteres saturados que presentan un índice de ácido entre 70 y 200;
- 10.-
 - anhídridos de ácidos, como los que se han citado como agentes de reticulación para los aglomerantes acordados con la invención que contengan grupos OH;
 - etc.

- 15.-

Cuando el aglomerante conforme con la invención contiene grupos NH_2 en posición terminal semitelequelica, estos grupos pueden reaccionar con los agentes de reticulación del tipo poliepóxido que se han citado con anterioridad.

20.- (C) Pigmentos.

- Cuando los pulverizados acrílicos termoendurecibles de acuerdo con la invención se destinan a la producción de revestimientos transparentes, como los barnices, no se añade pigmento a la composición de los pulverizados. Por el contrario, si estos mismos pulverizados deben proporcionar revestimientos coloreados, se añadirán pigmentos minerales u orgánicos, como por ejemplo, blanco de dióxido de titanio, negro de carbono, azul ultramar, verde de ftalocianina, rojo de foseleniuro de cadmio, óxido de hierro amarillo, óxido
- 25.-
 - 30.-

de hierro rojo, etc., incorporándose estos distintos pigmentos a los pulverizados, a razón de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de aglomerantes - acrílico semitelequético, o telequético

5.- (D) Rellenos.

Al igual que sucede con los pigmentos, no se añadirán rellenos si los pulverizados acrílicos se destinan a la producción de revestimientos transparentes. Para la producción de revestimientos no transparentes, podrán utilizarse los rellenos utilizados normalmente en la producción de los revestimientos, y cuyos ejemplos no limitativos son los siguientes: sulfato de bario, carbonato de bario, carbonato de calcio, dolomita, talco, caolín, silicato de calcio, silicato de aluminio, tierra de diatomeas, mica micronizada, etc. Según las necesidades, los rellenos podrán añadirse a los pulverizados acrílicos termoendurecibles de acuerdo con la invención, a razón de 1 a 200 partes en peso por 100 partes en peso del aglomerante acrílico semitelequético o telequético.

20.- (E) Catalizadores.

Al efecto de acelerar la velocidad de gelificación de los pulverizados acrílicos, según la invención de manera que se obtenga un tiempo de gelificación de - aproximadamente 3 a 15 minutos, pueden añadirse catalizadores. La naturaleza del catalizador variará en función de la naturaleza de los agentes de reticulación - utilizados. De este modo, con el empleo de isocianatos bloqueados, se utilizará como catalizador, dilaurato de dibutil-estaño, octato estannoso, etc. Cuando el Agen-

- te de reticulación es de tipo epóxido, el catalizador podrá ser una amina terciaria, un compuesto de amonio cuaternario, una pirimidina, una piperidina, un imidiazol, una benzoguanamina, diciandiamida, un derivado fenólico como el mono o el tridimetilaminofenol, etc.
- 5.- Cuando el agente de reticulación es una resina de melamina alcoxilada, pueden usarse catalizadores ácidos, como el ácido-p-toluen sulfónico, el ácido succínico, el ácido cítrico, y preferentemente, el éster monobutílico del ácido tetracloroftálico, etc. Los demás
- 10.- agentes de reticulación utilizados conforme a la invención, como por ejemplo, los anhídridos de ácidos, no precisan del empleo de catalizadores. La cantidad de catalizadores añadida, es de 0 a 5 partes en peso
- 15.- por 100 partes en peso del aglomerante semitelequético o telequético.

(F) Aditivos diversos.

- Los pulverizados acrílicos termoendurecibles de acuerdo con la invención, pueden contener diversos
- 20.- aditivos, como por ejemplo:
- agentes antiaglomerantes, como las sílices conocidas en el comercio con los nombres de Silanox y de Syloid 244 (GRACE CO.).
 - agentes de fluencia, como el poliacrilato de etilhexilo o de butilo, el polivinilbutiral, el acetobutirato de celulosa, resinas catúicas, etc:
 - 25.- - agentes de blanqueado óptico, como los derivados del dioxacin-carbazol;
 - derivados de siliconas de propiedades tensoactivas, -
 - 30.- como los aceites de siliconas;

- agentes antiestéticos como las sales de tetraalquilamonio, y fosfatos de polioxietileno;
- plastificantes reactivos, tales como los poliésteres saturados terminados en grupos OH ó COOH, cuyo índice de OH o índice de ácido, se encuentran comprendidos entre 70 y 200.

5.-

Los aditivos distintos a los plastificantes reactivos, se utilizan generalmente a razón de 0 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de aglomerantes. Por el contrario, los plastificantes reactivos, pueden utilizarse sin inconveniente hasta un límite de 80 partes en peso de aglomerante.

10.-

Según la presente invención, existen dos métodos ya conocidos para la preparación de los pulverizados acrílicos termoendurecibles.

15.-

En el primer método, se mezcla en seco el aglomerante semitelequérico ó telequérico y el agente de reticulación eventual, el catalizador, los plastificantes reactivos, los pigmentos, los rellenos y otros aditivos (cuando se utilizan). Se hace pasar la mezcla obtenida de tal manera por una extrusora, para producir en la misma una homogeneización en la fase fundida, entre 80 y 120° C. Se enfría la mezcla que sale de la extrusora, y se tritura hasta obtener un pulverizado con una granulometría comprendida entre las 3 y las 120 micras.

20.-

25.-

En el segundo método, se disuelven en un disolvente orgánico apropiado, por ejemplo en cloruro de metileno, los distintos componentes solubles, principalmente, el aglomerante, se añaden a la solución los

30.-

ingredientes insolubles, sobre todo los pigmentos y los rellenos, se tritura la mezcla para transformarla en una suspensión homogénea, y se evapora el disolvente, preferentemente mediante la técnica de secado por pulverización, para obtener de esta manera un polvo cuyas partículas presentan una dimensión media comprendida entre 30 y 120 micras.

Los pulverizados acrílicos termoendurecibles obtenidos de esta manera, sirven perfectamente para el revestimiento con auxilio de una pistola pulverizadora electrostática, lo mismo que para el revestimiento en lecho fluidizado; son igualmente muy apropiados para las diferentes técnicas de moldeado de los polvos como el moldeado por compresión, por extrusión, por inyección, etc.

La temperatura de cocción de los pulverizados acrílicos de acuerdo con la invención, varía entre 150 y 240° C, preferentemente, entre 170 y 220° C. La duración de la cocción varía en función de la temperatura de la misma de la naturaleza y de las dimensiones del sustrato, de la coloración del pigmento, etc.; en general puede variar entre 2 y 45 minutos, con preferencia, entre 5 y 30 minutos.

Las ventajas de los pulverizados acrílicos termoendurecibles de acuerdo con la invención, caracterizados por el empleo de un aglomerante semitelequético o telequético, en comparación con los pulverizados acrílicos termoendurecibles convencionales, son muy importantes, tanto desde su punto de vista tecnológico como económico. Según se ha explicado ya en la intro-

- ducción de la presente memoria descriptiva, los aglomerantes convencionales para pulverizados acrílicos termoendurecibles, constituyen un conjunto de cadenas macromoleculares, en las que los grupos reticulógenos se distribuyen estadísticamente. Dicho en otras palabras, determinadas cadenas presentan un número apropiado de focos reactivos, en tanto que otras muestran un exceso o defecto de ellos. Por consiguiente, si se añade simplemente la cantidad estequiométricamente necesaria de agentes de reticulación calculada en relación con el número de puntos reactivos, se obtendrá una mezcla heterogénea de polímeros normalmente reticulados, de polímeros exageradamente reticulados, y de polímeros poco o absolutamente nada reticulados.
- 5.- Ello se traduce en la obtención de un aglomerante que posee propiedades mecánicas inferiores y en una solubilidad residual importante, mientras que teóricamente, el aglomerante debería haberse vuelto prácticamente insoluble por reticulación. Para combatir estos defectos, se acostumbra a añadir un exceso de monómeros portadores de grupos reticulógenos, pero ello supone un gasto complementario, agrava la heterogeneidad del aglomerante reticulado y reduce las propiedades mecánicas.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.- La ventaja fundamental de los aglomerantes utilizados de acuerdo con la invención, en comparación con los aglomerantes tradicionales, reside en que se encuentran constituidos por cadenas macromoleculares, prácticamente todas las cuales contiene por lo menos un
- 30.- foco reticulógeno, a saber, el que se sitúa en un ex-

- tremo (semitelequéllico) o en ambos extremos (telequéllico) de cada cadena macromolecular, aparte de los puntos reticulógenos que se manifiestan a lo largo de la citada cadena macromolecular, Además -
- 5.- estos focos reticulógenos terminales, son más reactivos que los que se encuentran situados en el interior de la cadena, a consecuencia de una menor -
- 10.- acumulación estérica. Finalmente, y bajo un aspecto económico, los focos reticulógenos (aportados -
- 15.- por el agente de transferencia de la cadena), resultan menos costosos que los incorporados a la cadena macromolecular por los monómeros, cuyo radical se expresa por X en la formula general anteriormente citada. Estas ventajas se plasman en la práctica en un menor consumo de agente de reticulación, sin
- 20.- dejar de obtener, pese a todo, una reticulación completa, que hace que los revestimientos tengan mejores propiedades físicas y químicas, y ello incluso reduciendo el precio de adquisición de tales revestimientos. En los ejemplos que siguen, que se dan a modo de ilustración y no de limitación, del alcance de la presente invención, van a ponerse claramente de manifiesto tales ventajas.

Salvo indicación en contrario, las partes que se citan en los ejemplos, se entienden como partes en peso.

EJEMPLO 1.

En un reactor de 50 litros provisto de un agitador de áncora, se calientan 16 Kg de tolueno, hasta la ebullición con reflujo en atmósfera de ni-

- trógeno. Con auxilio de una bomba dosificadora, se introduce en dos horas una mezcla formada por 13 Kg de metacrilato de metilo, 5,2 Kg de acrilato de etilo, 1,8 kg de ácido acrílico, 20 g de azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) y 0,6 kg de ácido tioglicólico. Se añade a continuación, en el transcurso de 3 horas, una solución de 40 g de (AIBN) en 4 Kg de tolueno. Se calienta durante una hora hasta la ebullición con reflajo, se retira la solución de polímero del reactor, y se recupera el polímero en un evaporador de copa fina.

El aglomerante semitelequémico obtenido de tal manera que posee las siguientes características: densidad: 1,23 g/cm³; viscosidad: 1,54 poise (25°C); punto de fusión: 150°C.

- Se prepara a continuación una formulación de pulverizato homogéneo termocoagulable, que contiene los siguientes componentes:

- Aglomerante semitelequémico: 100 partes
- isocianurato de triglicídilo (TGIC): 16 partes
- 20.- - dióxido de titanio RHD6 (British Titan Products Co Ltd): 40 partes
- poliacrilato de etilhexilo (agente de fluencia): 1 parte
- resina colónica a base de ciclohexano (agente de fluencia): 5 partes.

- Esta formulación pulverulenta suministrada mediante nebulización a 10 minutos a 120°C, una película no muestra en estado seco, una resistencia muy buena a los disolventes, y buenas propiedades mecánicas, como lo demuestran los resultados experimentales

siguientes, obtenidos con una película de 65 micras de espesor, aplicada sobre una chapa de acero fosfatada de 0,4 mm de espesor:

aspecto: película bien extendida

5.- burbujas gaseosas: nada

adherencia: prueba de reticulado ("sección de reticulado): 0,5

brillo Gardner, según un ángulo de 60°: 88%

mandril cónico: < 3 mm

10.- moldeamiento Erichsen: 8,5 mm

resistencia ala metiletilcetona durante 60 segundos a 25° C: sin reblandecimiento.

Se obtienen resultados análogos, sustituyendo de el TGIC por una cantidad equivalente de otros compuestos epoxidados, como el éter triglicídico de glicerol ó de pentaeritritol, el ftalato de diglicidilo ó la diglicidilhidantoína, y manteniendo una relación estequiométrica de COOH/epóxido igual a 1.

20.- Se obtiene los mismos resultados añadiendo a la composición de 50 a 80 partes de un poliéster - carboxilado (por 100 partes de aglomerante semitelequéllico) que posea una masa molar de 1500, una Tg de 45° C y un índice de ácido de 100, preparado a partir

25.- de 15 equivalentes de ácido isoftálico, de 15 equivalentes de anhídrido trimelítico y de 25 equivalentes de neopentil glicol.

EJEMPLO II. (comparativo)

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo I, pero sustituyendo el ácido tioglicólico - por 0,4 Kg de n-butilmercaptano.

30.-

El aglomerante así obtenido, no es (semi) - telequémico; se caracteriza por una masa molar idéntica a la del aglomerante preparado en el ejemplo I, pero su índice de ácido no es más que de 1,24 Meq/g.

- 5.- El pulverizado de esta formulación, aplicado y cocido en las mismas condiciones que en el ejemplo I, arroja una película, cuya resistencia a los disolventes y propiedades mecánicas, son claramente inferiores:
- 10.- aspecto: película bien extendida
burbujas gaseosas: nada
adherencia: ("sección reticular"): 1
brillo Gardner conforme a un ángulo de 60°: 85%
mandril cónico: fisuración a 6 mm
- 15.- moldeamiento Brichsen: 5 mm
resistencia a la metiletilcetona durante 60 segundos a 25°C: reblandecimiento medio.

EJEMPLO III

- 20.- Según el procedimiento descrito en el ejemplo I, se prepara un aglomerante semitelequémico a partir de los siguientes componentes:

25.-	metacrilato de metilo	700 partes
	acrilato de etilo	158 partes
	acrilato de beta-hidroxietilo	142 partes
	beta-mercaptoctanol	20 partes
	azo-bis-isobutironitrilo	3 partes

- 30.- El aglomerante preparado de esta manera, presenta las características siguientes:
masa molar osmométrica: 3400; Tg : 53°C; Tr (temperatura de reblandecimiento):

95°C; índice de hidroxilo: 1,30 meq de OH/g.

La formación del pulverizado comprende:

	aglomerante semitelequético	459 partes
	hexameten-diiisocianato bloqueado en la	
5.-	caprolactama	133 partes
	poliacrilato de etilhexilo (agente de flu	
	encia)	4,6 partes
	octoato estannoso	2,9 partes
	dióxido de titanio RHD 6	400 partes

10.- Mediante cocción de 15 minutos a 200°C, el pulverizado presenta una película que tiene propiedades similares a las indicadas en el ejemplo I.

En esta formulación del pulverizado, el hexameten-diiisocianato bloqueado la caprolactama puede sustituirse por el isoforon-diiisocianato bloqueado con la caprolactama (Veba 1870) o bien por la hexametoximetilol-melamina (Cymel 300) (en este último caso se sustituye el octoato estannoso por 1 parte de éster monobutílico de ácido tetracloroftálico) o por una mezcla de anhídrido piromelítico y anhídrido ftálico (60/40).

20.- EJEMPLO IV (comparativo)

Para la preparación del aglomerante, se sustituye el beta-mercaptoetanol del ejemplo III por 20 partes de n-butylmercaptano.

25.- El aglomerante posee un índice OH de 1,02 meq de OH/g; las propiedades mecánicas y la resistencia a los disolventes de la película obtenida por cocción son inferiores a las del ejemplo III.

EJEMPLO V

30.- Por el mismo procedimiento que en el ejemplo

I, se copolimeriza una mezcla de 500 partes de metacrilato de metilo, 250 partes de acrilato de butilo, 190 partes de estireno, 60 partes de anhídrido maléico 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo y 20 partes de ácido tioglicólico.

El aglomerante semitelequérico obtenido se caracteriza por un índice de anhídrido de 0,636 meq/g y un índice de ácido total de 1,318 meq/g. La Tg. es de 69°C y la Tr de 100°C.

10.- Con este aglomerante se elabora un pulverizado en las proporciones siguientes:

aglomerante: 500 partes

TGIC: 67,8 partes

diciandiamida: 10,3 partes

15.- dióxido de titanio RHD 6: 400 partes

poliacrilato de etilhexilo: 5 partes

La película que se obtiene mediante cocción a 200°C durante 20 minutos, presenta buenas propiedades mecánicas.

20.- Puede sustituirse sin inconvenientes la diciandiamida por la cantidad equivalente de trietanolamina de 2-etil-4-metil-imidazol, de N-butilimidazol, de mono o de tridimetilaminofenol.

25.- Por su parte, el TGIC puede sustituirse por otros compuestos epoxidados, según se indica en el ejemplo I.

EJEMPLO VI (comparativo)

30.- Se produce exactamente el ejemplo V, salvo en que sustituye el ácido tioglicólico por 40 partes, de t-butilmercaptano.

5.- Cuando se utiliza el aglomerante obtenido de esta manera (no telequérico) en la formulación del polvo del ejemplo V, esta da una película después de la cocción que posee propiedades mecánicas y una resistencia a los disolventes mucho menos buenas.

EJEMPLO VII

10.- En las condiciones descritas en el ejemplo I, se copolimerizan 650 partes de metacrilato de metilo 100 partes de metacrilato de glucídilo, 250 partes de acrilato de butilo, 3 partes de azo-bis-isobutironitrilo y 35 partes de ácido 3-mercaptopropiónico.

15.- Se preparan 100 partes de este aglomerante senitelequérico con 9 partes de ácido adípico, 1 parte de poliacrilato de etilhexilo, 1 parte de un antiaglomerante (Sylcid 244 de GRACE CO), 200 partes de sulfato de bario y 100 partes de sulfoseleniuro de cadmio (pigmento rojo).

20.- El revestimiento rojo, vivo y brillante así obtenido después de cocción de 20 minutos a 180°C, presenta propiedades mecánicas y una resistencia a los disolventes excelentes.

25.- En la formación, se puede sustituir el ácido adípico por otros ácidos policarboxílicos, poliésteres saturados de grupos terminales COOH como el del ejemplo I, o una resina acrílica carboxílica, manteniendo una relación epóxida/carboxilo igual a 1.

EJEMPLO VIII (comparativo)

30.- Se sustituye en el ejemplo VII, el ácido 3 mercaptopropiónico por 60 partes de azo-bis-isobuti-

ronitrilo, lo que permite obtener la misma masa molar que la del aglomerante preparado en este ejemplo.

- 5.- Sin embargo, cuando se elabora este aglomerante como en el ejemplo VII, el pulverizado así obtenido arroja una película que ofrece características mecánicas inferiores.

EJEMPLO IX

- 10.- Se prepara un aglomerante semitelequéllico como en el ejemplo III, pero sustituyendo el beta-mercaptoetanol por 25 partes de 1-tioglicerol (Thiovanol de Evans Chemetics Inc.),

El aglomerante así obtenido, presenta un índice de hidroxilo de 1,65 meq de OH/g.

- 15.- Después de la formulación de un pulverizado utilizado este aglomerante, y como agente de reticulación, hexametilol-melamina (Cymel 300) como en el ejemplo III, en la relación estequiométrica 1/1 en función del número de grupos OH del polímero, este pulverizado da por cocción una película que presenta propiedades mecánicas y una resistencia a los disolventes, excelentes.
- 20.-

EJEMPLO X

- 25.- Se elabora un aglomerante telequéllico de la manera siguiente, en un reactor de doble pared de 2 litros, provisto de un agitador de áncora, de un termómetro y de un tubo de introducción de reactivo, se alimenta en una hora una mezcla previamente calentada a 70°C, de 432 g de metacrilato de metilo, 51 g de acrilato de etilo, 90 g de ácido 4,4'-azo-bis(4-ciano pentanoico) y 1017 g de butanol terciario. Una vez -
- 30.-

concluida la adición de esta mezcla, se prosigue el calentamiento a la misma temperatura, agitando durante 15 minutos. Se precipita después la mezcla con hexano, se filtra, y se seca el precipitado. De esta manera se aislan 310 g de un polímero blanco (rendimiento 64%) cuyas características son las siguientes: -

5.- viscosidad intrínseca 0,072 dl/g; Tg: 62°C, masa molecular media osmométrica: 4000; acidez: 0,45 meq. de H⁺/g. El polímero contiene una media de 1,9 grupos -

10.- COOH por molécula.

Se formulan 573,6 partes de este aglomerante telequelico con 26 partes de TGIC, 5 partes de poliacrilato de etilhexilo y 400 partes de dióxido de titanio RHD 6. El pulverizado así obtenido dá, después de cocción durante 20 minutos a 200°C, una película que presenta buenas propiedades mecánicas y un brillo elevado.

15.-

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente solicitud, solo resta añadir que podrán introducirse todas aquellas modificaciones de forma o detalle que no alteren su esencialidad prevista.

20.-

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25.- 1ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, caracterizado porque se mezcla en seco una argamasa acrílica, la cual consiste por lo menos en un polimérico semitelequelico, cuya composición media corresponde a la fórmula general siguiente:

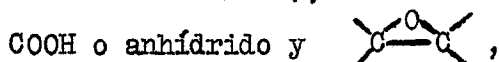
30.-



en la cual

V es hidrógeno o Z,

5.- X es el radical procedente de un monomérico insaturado de etileno, portador de un grupo $\text{>C} = \text{C}<$ polimerizable μ por lo menos de otro grupo reactivo elegido entre OH, $-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2\text{OR}'$ (R y R' siendo un hidrógeno o un alquílico inferior),



10.- Y es el radical procedente de un monomérico insaturado de etileno, portador exclusivamente de un grupo $\text{>C} = \text{C}<$ polimerizable,

Z es un radical hidrocarbonado, portador por lo menos de un grupo reactivo elegido entre OH, COOH y NH₂,

15.- x es un número de 0 a 10,

y es el número necesario de moléculas de Y para que el peso molecular del polimérico esté comprendido entre 2000 y 8000, estando en este caso los x radicales X y los y radicales Y repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena polimérica $-(X)_x - (Y)_y$ - según la cinética de polimerización, con 4 a 100 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de un agente de reticulación, 0 a 100 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de un pigmento, 0 a 200 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de una carga convencional, 0 a 5 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de un catalizador y 0 a 80 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de aditivos convencionales para polvos acrílicos, haciéndose pasar la mezcla conseguida de esta forma por una

20.-

25.-

30.-

5.- máquina de extrusión, para producir dentro de ella - una homogeneización de fase fundida entre 80 y 120 - grados centrígrados, haciéndose enfriar la mezcla a la salida de la máquina de extrusión y moliéndose pa - ra formar un polvo cuyas partículas tengan un tamaño medio comprendido entre 30 y 120 micrones.

10.- 2ª.- Procedimiento perfeccionado para la - preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según la reivindicación 1ª, ca - racterizado porque la argamasa es un polimérico de - fórmula I, en la cual X procede de por lo menos un - monomérico elegido entre el alcohol alílico, el áci - do acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido acrilaminoglicólico, los acrilatos de hidroxí-C₂-C₄-alquílico, los metacri - atos de hidroxí-C₂-C₄-alquílico, el acrilato de glicídilo, el metacrilato de glicídilo, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, los monomaleatos de C₁-C₈-al - kílico, los monofumaratos de C₁-C₈-alquílico, la N-me - tilo-acrilámda, la N-metilo-metacrilámda, la N-meto - ximetiloacrilámda, la N-metoximetilometacrilámda, - la N-butoximetiloacrilámda, la N-butoximetilometacri - lámda, la diacetona-acrilámda y la diacetona-metacri - lámda.

25.- 3ª.- Procedimiento perfeccionado para la - preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según una cualquiera de las - reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la argamasa es un polimérico de fórmula I, en la cual Y - 30.- procede de por lo menos un monomérico elegido

entre los acrilatos de C₁-C₈-alquílicos, los metacrilatos de C₁-C₈-alquílicos, la acrilámida, la metacrilámida, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el acetato de vinilo, el estireno, el alfa-metiloestireno y los éteres vinílicos.

5.-

4^a.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la argamasa es un polimérico semitelequérico de fórmula I, en la cual V es hidrógeno y Z procede de un mercaptano -ZH, portador de por lo menos algún grupo reactivo suplementario, elegido entre OH, COOH y NH₂.

10.-

5^a.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el mercaptano ZH se elige entre el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el ácido mercaptopropiónico, el ácido tiomálico, el beta-mercaptoetanol, el l-tioglicerol, la cisteamina, la cisteína y los ésteres alquílicos inferiores de la cisteína.

15.-

20.-

6^a.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque la argamasa es un polimérico de fórmula I, en la cual V = Z y Z procede de un iniciador de polimerización de radical, portador de dos grupos COOH, OH o NH₂.

25.-

30.-

7^a.- Procedimiento perfeccionado para la -

5.- preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según la reivindicación 6ª, - caracterizado porque el iniciador de polimerización de radical se elige entre el ácido 4,4'-azo-bis(4-cianopentanoico) y el ácido 3,3'-bis-azo(3-cianobutanol).

10.- 8ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de reticulación se elige entre isocianatos bloqueados con fenol, con caprolactama o con oxima, anhídridos de ácidos policarboxílicos, resinas de melamina, resinas de epóxido, éteres glicidílicos, compuestos polihidroxilados, ésteres glicidílicos, diglicidialáminas, isocianurato de triglicidilo, ácidos carboxílicos, polivalentes, resinas acrílicas que contienen grupos COOH libres y poliésteres saturados que tienen un índice de ácido entre 70 y 200.

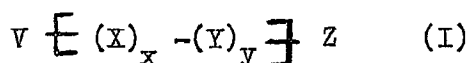
20.- 9ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento se elige entre el dióxido de titanio, el negro de carbono, el azul de ultramar, el verde de ftalocianina, sulfoseleniuro de cadmio y el óxido de hierro - amarillo o rojo.

30.- 10ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivin

- dicaciones anteriores, caracterizado porque la carga se elige entre el sulfato de bario, el carbonato de bario, el carbonato de calcio, la dolomía, el talco, el caolín, el silicato de aluminio, la tierra de diatomeas y la mica micronizada.
- 5.-
- 11ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador se elige entre el dilaurato de dibutiloestaño, el octoato estañoso, la trietanolamina, un compuesto de amonio cuaternario, una pirimidina, la 2-etilo-4-metilo-imidazol, la N-butilo-imidazol, el mono- o -tridimetilaminofenol, la diciandamida, una piperidina,
- 10.-
- 15.- una benzoguanamina, el ácido p-tolueno-sulfónico, el ácido succínico, el ácido cítrico y el ester monobutílico de ácido tetracloroftálico.
- 12ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos convencionales para polvos acrílicos se eligen entre agentes antiaglomerantes, agentes de derrame, agentes de blanqueo óptico, siliconas que tienen propiedades tensioactivas, agentes antiestáticos y plastificantes reactivos.
- 20.-
- 25.-
- 13ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de composiciones que se endurecen con el calor y pulverulentas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se disuel-
- 30.-

ve en un disolvente orgánico apropiado una argamasa acfílica, la cual consiste por lo menos en un polimérico semitelequérico o telequérico, cuya composición media corresponde a la fórmula general siguiente:

5.-



en la cual V es hidrógeno o Z,

X es el radical procedente de un monomérico insaturado de etileno, portador de un grupo $\text{>C} = \text{C}$ polimerizable y por lo menos de otro grupo reactivo elegido entre OH, $-\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{OR}'$ (R y R' siendo un hidrógeno o un alquílico inferior), COOH o anhídrido y $\text{>C}=\text{C}$,

10.-

Y es el radical procedente de un monomérico insaturado de etileno, portador exclusivamente de un grupo

15.-

$\text{>C} = \text{C}$ polimerizable,

Z es un radical hidrocarbonado, portador por lo menos de un grupo reactivo elegido entre OH, COOH y NH_2 ,

x es un número de 0 a 10,

y es el número necesario de moléculas de Y para que

20.-

el peso molecular del polimérico esté comprendido entre 2000 y 8000, estando en este caso los x radicales X y los radicales Y, repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena polimérica $-(X)_x-(Y)_y-$ según la cinética de polimerización, y 4 a 100 partes de peso,

25.-

por 100 partes de peso de la argamasa, de un agente de reticulación, añadiéndose opcionalmente a la solución así conseguida, 0 a 100 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de un pigmento, 0 a

30.-

200 partes de peso, por 100 partes de peso de la argamasa, de una carga convencional, 0 a 5 partes de peso

5.- por 100 partes de peso de la argamasa, de un catali-
zador y 0 a 80 partes de peso, por 100 partes de pe-
so de la argamasa, de aditivos convencionales para -
polvos acrílicos, moliéndose la mezcla para transfor-
marla en una suspensión homogénea y haciendo evaporar
se el disolvente, a fin de obtener un polvo cuyas -
partículas tengan un tamaño medio comprendido entre -
30 y 120 micrones.

10.- 14ª.- PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA -
PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE SE ENDURECEN CON EL
CALOR Y PULVERULENTAS.

Según se describe en la presente memoria -
descriptiva que consta de cuarenta y una hojas escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

10 JUL. 1974

Francisco Javier Plaza

P. P. 