

429,411

Int. Cl.: C09D

Nº 429.411

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY

RESIDENCIA: The American Road, DEARBORN, Michigan

48121 Estados Unidos

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES

HOMOGENEAS DE PINTURA EN POLVO TERMOFIJA-

BLE.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 389.844 del 20-8-73



1 Extracto de la Invención

Un método de preparación de una composición en polvo para pintura, homogénea, termofijable que se cura para formar un recubrimiento que exhibe durabilidad al exterior, adherencia, resistencia al impacto y, en particular capacidad de igualación de color extraordinarias. El método comprende: introducción de una composición líquida de pintura, que incluye por lo menos un copolímero entrecruzable y un pigmento disperso uniformemente, en una zona de evaporación adaptada para calentar dicha pintura líquida de manera que se evapore el disolvente inerte contenido en ella, pasando la pintura líquida a una zona de separación; vaporización de dicho disolvente para su eliminación; separación de los componentes no volátiles de dicha pintura en estado fundido; refrigeración de dichos componentes no volátiles; granulado de dichos componentes no volátiles para formar partículas; mezclado de un agente de entrecruzamiento para el copolímero mencionado con el citado polvo; fusión de dicha mezcla a una temperatura superior al punto de fusión del mencionado polvo y el mencionado agente de entrecruzamiento inferior, sin embargo, al punto en el que tiene lugar el entrecruzamiento para formar una masa fundida que tiene el agente de entrecruzamiento uniformemente disperso en ella; enfriamiento de la citada masa fundida para formar un material sólido; y pulverización para obtener una pintura en polvo.

Esta solicitud se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de pinturas en polvo que son útiles para proporcionar recubrimientos protectores y decorativos de superficies sobre una gran variedad de sustratos

30



1 que incluyen el vidrio, metal y varios otros que puedan re-  
sistir la temperatura de curado del polvo.

Más particularmente, la invención está dirigida  
a un método de preparación de composiciones para pinturas  
5 en polvo termofijables que presentan un aspecto homogéneo y  
que se curan para formar un recubrimiento que exhibe durabi-  
lidad al exterior, adherencia, resistencia al impacto y en  
particular uniformidad de color.

Antecedentes de la Invención

10 Las composiciones de recubrimiento con polvos  
que se emplean en la pintura de superficies son cada vez  
más solicitadas en los últimos años por varias razones en-  
tre las que se incluyen aquellas que se refieren a la ecol  
gía, salud y seguridad. Más particularmente, tales composi-  
15 ciones de recubrimiento de polvos son cada vez más solicita-  
das porque eliminan los disolventes utilizados en los siste-  
mas líquidos de pinturas que se utilizan comunmente. La apli-  
cación y secado o curado de tales composiciones líquidas pa-  
ra pinturas requiere, por supuesto, la volatilización del  
20 disolvente vehículo, de manera que el escape de este disol-  
vente a la atmósfera crea riesgos para la salud y la seguri-  
dad así como origina indeseables problemas de contaminación.  
Las composiciones en polvo para pinturas, por otra parte,  
se pueden curar por el calor de manera que se desprenda muy  
25 poco o ningún material volátil al ambiente.

Aunque se han propuesto numerosas composiciones  
de pinturas en polvo, los recubrimientos formados a partir  
de tales composiciones comparten diversos problemas que in-  
cluyen poco brillo, un pobre desarrollo de color, pobre ca-  
30 pacidad de igualado y pobre matizado. Los problemas asocia-



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

dos a tales recubrimientos son, por lo menos en parte, resultado de los procedimientos con que se preparan estos polvos. En las técnicas anteriores los métodos de preparación de materiales en polvo para recubrimiento incluyen pulverización en molino de bolas, mezclado con hojas en Z y extrusión.

La molienda con bolas es el más sencillo de los tres métodos. En la manufactura de recubrimientos en polvo a base de epóxidos, por ejemplo, todos los ingredientes, tales como epoxiresinas granuladas, endurecedores o agentes de curado, pigmentos y aditivos, se introducen en un molino de bolas forrado de cerámica. Para pulverizar los materiales se utilizan medios de pulverizado cerámicos, de diversos tamaños y formas, durante diez a 15 horas para producir una mezcla. También se pueden utilizar otros tipos de molinos de bolas que llegan a mezclas similares en un tiempo más corto. Sin embargo, este método no proporciona una buena dispersión de pigmentos y otros aditivos, dando así por resultado polvos que al curarse forman recubrimientos poco brillantes y opacos. Además, un procedimiento tal no permite un color ni igualación de matices satisfactorios del recubrimiento.

En el mezclado con hojas en Z, se calienta primero la resina en un mezclador de placas en Z a su punto de fusión, por lo menos, y cuando está fundida se añaden lentamente todos los demás ingredientes excepto el agente de curado. En general, la dispersión requiere alrededor de 6 horas, después de lo cual se reduce la temperatura del mezclador de hojas en Z y se añade el agente de curado. En cuanto el agente de curado se ha mezclado convenientemente, se en-



1 fría la mezcla fundida, se pulveriza y clasifica. Las compo-  
siciones obtenidas por este procedimiento suelen dar recu-  
brimientos que tienen una dispersión inadecuada del pigmen-  
to y necesitan abrillantado para acabado completo del recu-  
5 brimiento, tal como se requiere en automóviles. Como en el  
caso del procedimiento con molino de bolas en este caso es  
también difícil obtener un color adecuado y un igualado de  
matices. Además como se trata de un procedimiento disconti-  
nuo ha de limpiarse a fondo el molino después de cada ope-  
10 ración de las costras de material sensible al calor.

En el método de extrusión, la resina utilizada  
se mezcla con los demás ingredientes en un mezclador a alta  
velocidad pasándose después la mezcla a un aparato de ex-  
trusión calentado. El producto de la extrusión se enfría,  
15 pulveriza y clasifica. Aunque los recubrimientos producidos  
por este método son, en general, de mejor calidad que los  
obtenidos a partir de polvos hechos según los anteriores pro-  
cedimientos, sufren sin embargo, como los otros, falta de  
flexibilidad en cuanto al calor y la igualación de matices.  
20 Todavía otra desventaja de este procedimiento estriba en el  
hecho de que el pigmento se dispersa por extrusión, requi-  
riéndose así velocidades más bajas de extrusión y un posi-  
ble entrecruzamiento prematuro debido a los tiempos más pro-  
longados de permanencia a temperaturas elevadas. Esta reti-  
25 culación prematura da como resultado un polvo que origi-  
na recubrimientos con imperfecciones superficiales y brillo  
escaso.

Una solicitud copendiente titulada Método de  
Preparación de Composiciones de Pinturas en Polvo-I y soli-  
30 citada concurrentemente a ésta describe un método de prepa-



1 ración de pinturas en polvo que elimina muchos de los pro-  
blemas asociados con técnicas anteriores tales como antes se  
han descrito. El método de esta solicitud comprende: intro-  
ducción de una composición líquida para pintura que incluye  
5 por lo menos un copolímero entrecruzable y un pigmento uni-  
formemente disperso en una zona de evaporación adaptada pa-  
ra calentar dicha pintura líquida así como para vaporizar el  
disolvente inerte contenido en ella; el paso de la pintura  
líquida a una zona de separación; eliminación de dicho vapor  
10 del disolvente; sacar los componentes no volátiles de dicha  
pintura en estado fundido; enfriamiento de dichos componen-  
tes no volátiles; y pulverización para obtener un polvo.  
Aunque las pinturas en polvo preparadas según este procedi-  
miento dan recubrimientos superiores a los obtenidos por los  
15 métodos de técnicas anteriores, el procedimiento está sujeto  
a ciertos problemas. En particular, cuando el copolímero que  
se emplea requiere la presencia de un agente de reticulación  
para el curado, ese procedimiento necesita o bien que el  
agente de reticulación se mezcle con la composición lí-  
20 quida y sea tratado a través de las zonas de evaporación y  
separación o se mezcle con el polvo de copolímero, para sub-  
siguiente tratamiento en un mezclador de elevada velocidad  
o similar. Cuando se elige la primera alternativa, es decir,  
se incluyen los agentes de reticulación antes del trata-  
25 miento, la composición puede tener tendencia a reticularse  
prematuramente durante el proceso. El grado alcanzado en  
esto dependerá, por supuesto, de diversos factores tales co-  
mo los copolímeros que se utilicen, el agente de reticula-  
ción particular empleado, el tiempo necesario de perma-  
30 nencia en las zonas de evaporación y separación, la tempera-



1 tura necesaria en las zonas de evaporación y separación, -  
etc. En cualquier caso, cuando se presenta una reticula-  
ción prematura, es decir, que tiene lugar durante el pro-  
ceso, en una extensión apreciable, las capas curadas fina-  
5 les formadas a partir de los polvos exhiben imperfecciones  
superficiales ("piel de naranja") y decrece el brillo, lo  
cual puede hacer que el recubrimiento sea inadecuado para  
muchas aplicaciones de acabado.

10 Cuando el agente de reticulación se mezcla sim-  
plemente con el polvo pigmentado uniformemente, de acuerdo  
con la segunda alternativa, es difícil obtener una adecuada  
distribución del agente de reticulación. Como consecuen-  
cia, tales composiciones de pinturas en polvo pueden curar-  
se desigualmente y exhibir menor brillo y durabilidad al ex-  
15 terior reducida.

En vista de la conveniencia de producir composiciones  
de pinturas en polvo útiles como recubrimientos de acabado  
o pulido y en vista, también, de la abreviada discusión -  
anterior sobre técnicas previas o diferentes para produc-  
20 ción de polvos que incluyen agentes de reticulación es  
objeto de esta invención proporcionar un método de prepa-  
ración de pinturas en el que se mezcla un agente de reti-  
culación, cuidadosa y uniformemente, con el copolímero que  
ha de ser entrecruzado sin peligro de una reticulación pre-  
25 matura.

#### Breve descripción de la Invención

El objeto anterior se consigue, de acuerdo con es-  
ta invención, por un procedimiento de preparación de compo-  
siciones en polvo que comprende:

30 (A) introducción de una composición líquida de pintura que



1

comprende una solución de:

- (1) un copolímero con grupos funcionales capaces de entrecruzarse
- (2) pigmento; y
- (3) disolvente inerte

5

en una zona de evaporación adaptada para calefacción de dicha solución de manera que se evapore el citado disolvente inerte;

(B) suministro de calor a dicha solución mientras se pasa la misma a través de la citada zona de evaporación y mantenimiento de la temperatura dentro de dicha zona de evaporación a un nivel

10

- (1) por encima del punto de fusión del citado copolímero pero por debajo del punto en que tiene lugar la degradación;

15

- (2) por encima de la temperatura a la que dicho disolvente inerte empieza a evaporarse;

(C) paso de la mencionada solución desde la citada zona de evaporación a una zona de separación y, mientras se mantiene la temperatura dentro de la mencionada zona de separación por encima del punto de fusión del citado copolímero, inducir la separación del citado vapor del disolvente y dejar que los componentes no volátiles de la citada composición de pintura se reúnan en estado fundido;

20

25

(D) sacar los mencionados componentes no volátiles de la mencionada zona de separación;

(E) enfriamiento de los mencionados componentes no volátiles para formar un material sólido;

30



- 1 (F) granulación del citado material sólido para formar par-  
tículas pigmentadas uniformemente;
- (G) mezclado de un agente de reticulación para el citado -  
copolímero con dichas partículas;
- 5 (H) fusión de dicha mezcla a una temperatura superior al  
punto de fusión de dicho polvo y dicho agente de reti-  
culación pero por debajo del punto a que tiene lugar  
la reticulación de manera que se forme una masa fundi-  
da que tenga el agente de reticulación uniformemente  
10 disperso en ella;
- (I) enfriamiento de la citada masa fundida para formar un  
material sólido; y
- (J) pulverización de dicho material sólido para formar un  
polvo.

15 Otros objetos y ventajas que pueden esperarse  
de la invención se podrán deducir de la descripción detalla-  
da de la misma, cuando se lea conjuntamente con los diseños  
que se acompañan en los que:

20 La Figura 1 presenta un diagrama esquemático de  
un aparato adecuado para realizar la invención; y

La Figura 2 muestra una vista parcial transver-  
sal ampliada de las placas de evaporación de la Figura 1.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

#### 25 Composiciones útiles en el Procedimiento de la Invención

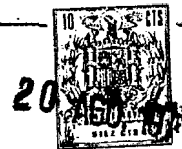
Las composiciones que pueden tratarse, según el  
método de esta invención, para preparar pinturas en polvo -  
termoestables son composiciones de pinturas líquidas que -  
contienen todos o casi todos los ingredientes de las pintu-  
ras en polvo deseadas disueltos en un disolvente inerte. El  
30



20

1 componente primario de la composición es un copolímero que  
contiene grupos funcionales que pueden reticularse o cu-  
rarse por exposición a elevadas temperaturas en presencia  
de un agente de reticulación. Preferiblemente, el copolíme-  
5 ro de las composiciones líquidas de pinturas, útil en es-  
te procedimiento, tiene una temperatura de transición ví-  
trea ( $T_g$ ) en el intervalo de 40°C a 90°C y un peso molecu-  
lar medio ( $\bar{M}_n$ ) entre 1.000 y 15.000 aproximadamente. Más  
particularmente, los copolímeros preferidos deben tener un  
10 peso molecular entre 2.000 y 8.500 aproximadamente. Una tem-  
peratura de transición vítrea preferida para el copolímero  
es la que está en el intervalo de 50°C a 80°C con un peso  
molecular ( $\bar{M}_n$ ) en el intervalo entre 3.000 y 6.500. La tem-  
peratura de transición vítrea que se prefiere más especial-  
15 mente es, sin embargo, 60°C a 70°C con un peso molecular  
( $\bar{M}_n$ ) en el intervalo 3.000 a 4.000.

Además, debe dispersarse un pigmento en la solu-  
ción del copolímero para formar el deseado color en la com-  
posición líquida. Al dispersar de esta forma la pigmentación  
20 deseada en la composición líquida antes de eliminar el di-  
solvente, de acuerdo con el procedimiento, es posible conse-  
guir una condición de los polvos que lleven a un color uni-  
forme y preciso y a una igualación de matices con pinturas  
anteriores. De esta forma, el líquido pigmentado puede pul-  
25 verizarse o aplicarse de otra forma a paneles de pruebas y  
compararse con paneles patrón para igualación de color y ma-  
tiz, según los procedimientos conocidos por los especialis-  
tas en técnicas de igualación de pinturas líquidas. Si esta  
igualación no es adecuada, se puede dispersar cuidadosamen-  
30 te más pigmento en la composición líquida, con facilidad.

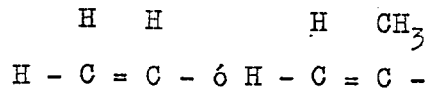


1 La inclusión y dispersión uniforme del pigmento en una com-  
posición de pintura líquida que ha de convertirse finalmen-  
te en una pintura en polvo representa, pues, una ventaja  
significativa del procedimiento de esta invención. Además  
5 de copolímero y pigmento, la solución del copolímero puede  
incluir un agente de control de fluencia. Tales agentes de  
control de fluencia tienen que tener un peso molecular ( $M_n$ )  
por encima de unos 100. Se prefiere, sin embargo, que el pe-  
so molecular ( $M_n$ ) sea superior a 1.000 y sobre todo se pre-  
fiere entre 6.000 y 20.000 aproximadamente. Todavía, la solu-  
10 ción del copolímero que se ha de tratar con arreglo a esta  
invención puede incluir, además, otros aditivos en la pintu-  
ra en polvo tales como catalizadores, agentes antiestáticos,  
etc. Sin embargo, de acuerdo con esta invención, no se inclu-  
ye el agente de entrecruzamiento en la solución del copolí-  
15 mero de acuerdo con las directrices de la solicitud concu-  
rrente con ésta, antes citada. Se pueden mezclar por supues-  
to otros aditivos tales como se ha mencionado, también con  
el polvo uniformemente pigmentado después del tratamiento,  
20 de acuerdo con esta invención, si se desea. Sin embargo, la  
calidad del recubrimiento obtenido a partir de las pinturas  
en polvo es generalmente mayor si estos materiales se dis-  
persan en la composición de pintura líquida antes del trata-  
miento. La razón para estos resultados superiores es que el  
25 proceso de la invención lleva a cabo una dispersión mucho  
más cuidadosa y uniforme de estos aditivos en el polvo que  
la que puede efectuarse por mezclado subsiguiente.

30 Como ejemplo de composiciones que pueden disper-  
sarse o disolverse en un disolvente inerte y tratarse de  
acuerdo con el método de esta invención para formar una com

1 posición de pinturas en polvo está la descrita en la Pat. U.  
S. nº 13.730.930; 3758635; 3.781.379; 3.787.633; 3.758.634;  
3.781.380 y 3.752.870, así como las descritas en la solici-  
5 tud de Patente U.S. núms. 172.233 solicitada el 16 de Agus-  
to, 1971 y ahora abandonada, Las patentes y las solicitudes  
pendientes describen y reivindican composiciones de pinturas  
en polvo, cuya química es preferida para los polvos obteni-  
dos por el método de esta invención. Como ya se ha menciona-  
do, las composiciones de pinturas líquidas que se tratan se-  
10 gún esta invención incluyen casi todos los componentes de la  
deseada pintura en polvo excepto en lo que se refiere al agen-  
te de reticulación. De esta forma, la química descrita en  
las patentes y solicitud antes mencionadas se aplica igualmen-  
te a las composiciones líquidas de esta invención, con la  
15 única diferencia de la inclusión del disolvente inerte en es-  
ta invención el cual se elimina al final. Aunque la materia  
descrita en las patentes y solicitud se ha de discutir más  
adelante, la discusión completa de la misma se incorpora  
aquí como referencia.

20 Los copolímeros señalados en la patente y so-  
licitudes antes mencionadas y los que se prefieren para fa-  
bricación de las pinturas en polvo, según esta invención, se ob-  
tiene preferiblemente por lo general a partir de monómeros acrí-  
licos. El término monómero acrílico aquí utilizado se refiere  
25 a un monómero que tiene un grupo terminal.



30 Todos los copolímeros de las descripciones an-  
tes mencionadas excepto en la patente U.S. núms. 3.758.633  
describen copolímeros de metacrilato de glicidilo o acrilato

1 de glicidilo y otros diversos monómeros con insaturación  
etilénica sin grupo funcional. El monómero con función epó-  
xido en los copolímeros debe estar presente en una cantidad  
5 entre aproximadamente 8 y 30 por ciento en peso y los copo-  
limeros deben tener preferiblemente un peso molecular (Mn)  
entre aproximadamente 2.500 y aproximadamente 8.500. Los  
monómeros con insaturación etilénica que no tienen función  
incluyen monómeros tales como metacrilato de metilo, metacri-  
10 lato de butilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acri-  
lato de 2-etilhexilo, estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

En las anteriores patente y solicitudes se describen diversos agentes de reticulación útiles para  
15 curado de los mencionados copolímeros de función epoxido que  
incluyen, en una breve enumeración: ácidos alifáticos dicar-  
boxílicos, saturados, de cadena lineal; una mezcla de áci-  
dos alifáticos dicarboxílicos saturados de cadena lineal;  
una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de  
20 cadena lineal y ácidos alifáticos monocarboxílicos, satura-  
dos, de cadena lineal; difenoles con pesos moleculares en  
el intervalo de 110 a 550; poliésteres terminados en carbo-  
xilo o epoxi-esteres; resinas terminadas en hidroxifenol;  
anhidridos de ácidos carboxílicos; y diversos átomos de ni-  
25 trógeno terciario.

La patente U.S. 3.758.633 describe un co-  
30 polímero que contiene monómeros de función carboxilo y otros  
monómeros con saturación etilénica sin grupos funcionales  
tales como los citados antes, estando el copolímero reticu-  
lado con un compuesto de función epóxido.



1

Hay que hacer notar, naturalmente, que los detalles con respecto a cada uno de los copolímeros antes discutidos están señalados en la patente y las diversas solicitudes mencionadas antes. La cantidad de agente de reticulación mezclado a una cantidad dada de copolímero según el procedimiento de esta invención es, en general, la suficiente para proporcionar entre 0,8 a 1,1 grupos funcionales de reticulación por cada grupo funcional de reticulación en el copolímero. En cualquier caso, las cantidades necesarias para conseguir un buen reticulado se señalan en cada una de las solicitudes y en la patente.

5

10

15

20

25

Los agentes del control de fluencia descritos por la anterior patente y solicitudes pueden ser polímeros acrílicos que tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura de transición vítrea del copolímero de la mezcla. Los polímeros acrílicos preferidos que pueden utilizarse como agentes de control de fluencia son poli-(acrilato de laurilo), poli-(acrilato de butilo), poli-(acrilato de 2-etilhexilo), poli-(metacrilato de laurilo) y poli-(metacrilato de isodecilo). El agente de control de fluencia puede ser también un polímero fluorado con una tensión superficial, a la temperatura de horneado del polvo inferior a la del copolímero utilizado en la mezcla. Naturalmente pueden emplearse otros agentes de control de fluencia que presenten la citada característica de tensión superficial y que son conocidos por los especialistas en estas técnicas.

30

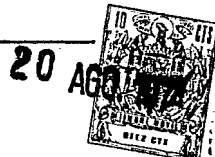
En general el pigmento constituye de aproximadamente un 3 a un 45% en peso de un recubrimiento de polvo. Los pigmentos descritos en la patente y solicitudes señala-

20 AG



1 das antes, que son adecuados incluyen, aunque no se limitan  
a ellos, los siguientes: silicocromato básico de plomo (na-  
ranja); dióxido de titanio (blanco); dióxido de titanio más  
5 azul ultramar (azul); azul de ftalocianina más dióxido de  
titanio (azul); verde de ftalocianina más dióxido de tita-  
nio (verde); amarillo de ferrita más dióxido de titanio  
(amarillo); negro de humo (negro); negro de óxido de hierro  
(negro); óxido de cromo verde más dióxido de titanio (ver-  
de); rojo quindo más dióxido de titanio (rojo); y pigmento  
10 naranja transparente de óxido de hierro (naranja). General-  
mente, se introducen los distintos pigmentos en las solucio-  
nes de pinturas líquidas como bases de pulverizado que con-  
tienen cantidades concentradas de los pigmentos dispersos  
en un disolvente inerte de acuerdo con procedimientos bien  
15 conocidos en las técnicas de preparación de composiciones lí-  
quidas de pinturas.

Los distintos tipos de copolímeros útiles para  
formar las composiciones de pinturas líquidas, que pueden  
reducirse a polvos de acuerdo con el procedimiento de la  
20 presente invención, pueden obtenerse según una diversidad de  
técnicas conocidas en la especialidad y que incluyen la po-  
limerización en solución, la polimerización en emulsión, la  
polimerización en suspensión, la polimerización en bloque,  
etc. Sin embargo, se prefieren con mucho las técnicas de po-  
25 limerización en solución, ya que conducen por sí mismas a  
la producción más expeditiva de polvos de acuerdo con esta  
invención. Si se utiliza la polimerización en solución sólo  
se necesita añadir directamente diversos aditivos tales como  
30 agentes de control de la fluencia, soluciones de los pigmen-  
tos, etc., a la solución del copolímero a continuación de la



1 polimerización. Esta solución puede entonces tratarse direc-  
tamente según el procedimiento discutido anteriormente. Es-  
to contrasta con el uso de copolímeros obtenidos por otras  
técnicas de polimerización que requieren la recuperación  
5 del copolímero y su posterior disolución en un disolvente  
adecuado. Se deduce de aquí, naturalmente, que las bases de  
pulverizado de pigmentos utilizadas para colorear las compo-  
siciones líquidas de pinturas podrían prepararse más eficaz-  
mente si el copolímero se obtiene inicialmente en solución.  
10 Además es más fácil preparar los copolímeros de bajo peso  
molecular útiles en los recubrimientos en polvo por las téc-  
nicas de polimerización de solución. Se pueden utilizar nu-  
merosos disolventes inertes para llevar a cabo tal procedi-  
miento de polimerización en solución y los correspondientes  
15 disolventes resultarán obvios para los especialistas. Entre  
los disolventes adecuados están benceno, tolueno, xileno,  
n-butilalcohol, isobutilalcohol, sec-butilalcohol, acetato  
de isobutilo, acetato de n-butilo, metil-etil-cetona, die-  
tilcetona, metilisobutilcetona y metil-n-propilcetona.

20 Hay que hacer notar que pueden tratarse, según  
la invención, otras composiciones de pinturas líquidas dis-  
tintas que las definidas específicamente en la anterior dis-  
cusión de las composiciones. En tales composiciones se in-  
cluyen aquellas que contienen epóxidos y poliesteres como  
25 copolímero así como otros copolímeros conocidos por su uti-  
lidad en la formación de pinturas en polvo.

Método de tratamiento de composiciones,  
según la Invención

30 De acuerdo con el método de esta invención, la  
composición líquida de pintura, que comprende preferiblemen-



1 te por lo menos un copolímero que contiene grupos funciona-  
les capaces de reticulación , como se ha definido antes,  
un pigmento, y un agente de control de la fluencia pero nin-  
gún agente de reticulación , se introduce, dispersa en  
5 un disolvente inerte, en un aparato para transformar la pin-  
tura líquida en polvo. Un ejemplo de aparato de los muchos  
tipos de sistemas de evaporación y separación que se pueden  
utilizar para llevar a cabo el procedimiento de esta inven-  
ción es el descrito por la Patete U.S. Nº 3.073.380. La Fig.  
10 1 es un diagrama de un aparato adecuado para realizar el  
procedimiento e incluye dispositivos de evaporación y sepa-  
ración de la anterior patente. Aunque los sectores de evapo-  
ración y separación del aparato se discutirán después con de-  
talle, se incorpora aquí la invención de la anterior paten-  
15 te como referencia. Se ha de señalar, por supuesto, que es-  
ta descripción se incluye únicamente como un ejemplo de un  
tipo de aparato que puede utilizarse y no intenta en ningún  
momento ser limitativa.

20 Con referencia ahora a la Figura 1, de acuerdo  
con la invención, la composición líquida de pintura se in-  
troduce en un mezclador de pintura, así indicado, y allí se  
agita para mantener una dispersión completa y uniforme del  
pigmento y de los distintos aditivos en la composición lí-  
quida. De este mezclador se lleva la composición líquida a  
25 una unidad de almacenamiento a través de una válvula de flo-  
tación, que no aparece en la figura, manteniéndose solamen-  
te una cantidad suficiente de la composición en la unidad  
de almacenamiento para dejar una corriente continua de ma-  
terial en el resto del aparato. Desde la unidad de almacena-  
30 miento se lleva la composición líquida a través de la tube-

20 AGO



1 ría de alimentación 2, con una bomba 4 de desplazamiento  
positivo de velocidad variable, a una zona de evaporación  
a una velocidad que varía preferiblemente entre aproximada  
mente 90,6 kg y 226,5 kg por hora (200 libras y 500 libras  
5 por hora) prefiriéndose una velocidad de alimentación de  
aproximadamente 181,2 kg por hora (400 libras). A medida  
que la composición líquida de pintura se transporta desde  
la unidad de almacenamiento con la bomba 4 de velocidad va  
riable, se le puede hacer pasar a través de un filtro, que  
10 no aparece en la figura, para separar cualquier materia ex-  
traña.

Después de pasar a través de la bomba 4, se  
transporta el líquido a través de la tubería 6 a la zona de  
evaporación que puede constar de un evaporador de placas in  
15 dicado en términos generales en 8. Mientras la composición  
líquida está en el evaporador de placas, se evaporan el di  
solvente inerte y otras impurezas volátiles al pasar la com  
posición entre las placas que forman un camino tortuoso. El  
material pasa a través del evaporador como una mezcla homo  
20 gánea de los vapores de los componentes volátiles y partí-  
culas dispersas del polímero fundido.

El evaporador de placas, cuya disposición de  
placas se muestra, en sección transversal parcial, en la  
Figura 2, comprende una serie de placas, 10, que van dis  
25 puestas en una relación de espaciado por las empaquetadu-  
ras 12. Las placas están como una unidad compacta en el bas  
tidor 14 por un dispositivo de compresión 16 que comprime  
las placas contra las respectivas empaquetaduras 12. Esta  
disposición de las placas separadas por empaquetaduras defi-  
30 ne una serie de espacios entre ellas que están en forma de

20 AGO. 1977



1 material alternado y pasajes del medio de calefacción. La  
primera placa de un par que forma un pasaje de material tie  
ne una puerta de entrada, 18, y la segunda placa tiene una  
puerta de salida 20. Mediante las empaquetaduras 12, se dis  
5 ponen espacios alternados para el flujo del medio de cale-  
facción, tal como vapor sobrecalentado, o similar, que se  
utiliza para la calefacción de las paredes de los espacios  
que forman el pasaje de material. La puerta de salida en la  
última placa conduce a la salida 22 que conecta con la lí-  
10 nea 24 que transporta el producto a la zona de separación  
que puede constar de un separador cónico como el indicado en  
26, en forma general.

Como se indicó antes, el pasaje alternado del  
evaporador proporciona una vía para un medio de calefacción  
15 tal como vapor sobrecalentado u otro medio de calefacción  
dependiente de la temperatura requerida dentro del evapora-  
dor, de manera que la composición líquida de pintura que pa-  
sa por los restantes pasajes alternados puede calentarse a  
la temperatura necesaria para efectuar la vaporización de-  
20 seada de los componentes volátiles. El medio de calefacción  
se suministra al cambiador de calor de placas del evapora-  
dor desde una fuente, que no se muestra en la figura, y se  
recicla continuamente desde el cambiador de calor de placas  
del evaporador a un calentador para mantener la temperatura  
25 necesaria. El medio de calefacción deberá tener una tempera-  
tura tal que sirva para calentar la composición de pintura  
líquida a una temperatura con un nivel de (1) por encima  
de la temperatura en la que el disolvente inerte de la com-  
posición de pintura líquida comienza a vaporizarse; y (2)  
30 por encima del punto de fusión del copolímero, pero por de-



1        bajo del punto en el que tiene lugar la degradación del co-  
polímero. Por supuesto que las temperaturas que deben em-  
plearse en las diferentes composiciones líquidas de pinturas  
que pueden tratarse según este método resultarán fácilmente  
5        deducibles por el operario después de considerar el copolí-  
mero particular que se emplea, el disolvente inerte particu-  
lar en el que se dispersa el copolímero, etc. En forma am-  
plia, las composiciones líquidas de pinturas que caen dentro  
de la esfera de esta invención pueden tratarse en un inter-  
10        valo de temperatura entre aproximadamente 60°C y 315,6°C  
(140°F y 600°F). Preferiblemente, sin embargo, se mantiene  
la temperatura dentro de la zona de evaporación por encima  
de aproximadamente 104,4°C (220°F) y sobre todo se prefiere  
mantenerla dentro del intervalo entre 121,1° y 200°C (250°  
15        y 395°F) aproximadamente.

          Durante el funcionamiento, el evaporador térmico particular, representado en el dibujo, se dispone en los llamados pasos del "material" en los que una empaquetadura mantenida entre la cara en contracorriente de una placa y  
20        las caras a favor de la corriente de la placa precedente guía a la composición de pintura líquida y al vapor generado por los componentes volátiles de la misma, desde una abertu-  
tura de entrada en el extremo de una placa a una abertura de descarga en el extremo opuesto de la capa adyacente ha-  
25        cia el sentido de la corriente. Se muestra un "paso de calefacción" donde la empaquetadura se mantiene entre la cara en contracorriente de una placa y la cara a favor de la co-  
rriente de la siguiente placa adyacente y guía el medio de calefacción entre una abertura de entrada en un extremo de  
30        una placa a una abertura de salida en otro extremo de la



1 siguiente placa. De esta forma el paso de material tiene el  
calor aplicado en el lado opuesto de cada una de las dos  
placas que limitan con él, lo que proporciona una relación  
extremadamente buena en la superficie de transferencia de  
5 calor a la masa del material en tratamiento. Rapidamente se  
induce una corriente turbulenta de la composición de pintura  
líquida por su paso a través del área de sección trans-  
versal extremadamente pequeña del pasaje cuando se pone en  
contacto con la superficie relativamente grande a través de  
10 la que pasa el calor. En estas condiciones, la excelente  
transferencia de calor origina la elevación rápida de la  
temperatura del material hasta un punto en el que se genera  
el vapor. Cuando la composición de pintura líquida que com-  
prende ahora una mezcla de material resinoso fundido y de  
15 vapor del disolvente inerte pasa desde un paso de material  
al próximo paso de material sucesivo se inducen cambios  
bruscos sucesivos en la dirección de la corriente. Los cam-  
bios en la dirección junto con la velocidad que se mantiene  
por control de la sección transversal del pasaje y la gene-  
20 ración de vapor mantienen el vapor en mezcla íntima con los  
componentes polímeros fundidos en todo momento mientras el  
material está dentro de la zona de calefacción o evapora-  
ción.

Esta velocidad y turbulencia aseguran un buen  
25 intercambio de calor y originan un elevado grado de volati-  
lización así como un mezclado completo y uniforme de todos  
los componentes no volátiles de la composición de pintura.  
La turbulencia inhibe así mismo, casi enteramente, el depó-  
sito de los materiales sólidos de la manera que normalmente  
30 tiene lugar en la evaporación de un material delicado sobre



1 una superficie caliente.

La mezcla homogénea de los componentes volátiles y de los componentes polímeros fundidos en combinación con los demás aditivos distintos de la composición de pintura pasa a través de la línea 24 al separador cónico 26 como se indic<sup>ó</sup> antes. El separador cónico se mantiene a una temperatura tal que el material se mantiene en él a una temperatura superior al punto de fusión de los componentes no volátiles y por encima de la temperatura de volatilización del disolvente. El separador cónico se calienta por una camisa, no presentada en la figura. El separador se mantiene también a una presión reducida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 mm de Hg preferiblemente entre 20 y 30 mm de Hg aproximadamente por una bomba de vacío 30. Debido a que la tubería 24 al evaporador de placas se mantiene en régimen abierto, se mantiene también una presión reducida dentro del evaporador de placas 8. Esta presión reducida aumenta la velocidad con la que el material puede pasar a través de la zona de evaporación y también efectuar una vaporización más completa de los componentes volátiles. Los componentes volátiles de la composición de pintura líquida se sacan del separador a través de la línea 28 y se condensan en el condensador, como se ha indicado, antes de pasar a un receptor de disolvente. Los componentes no volátiles de la composición de pintura líquida se depositan entonces en el fondo del separador donde se mantienen en estado fundido debido al calor que se proporciona al separador.

Desde el separador, la mezcla del polímero fundida se arrastra por medio de una bomba 34 de velocidad variable a través de la línea 32. El material es transportado



1 a través de los rodillos de distribución 36 a una cinta re-  
frigerada 38 donde se enfría el polímero por debajo de su  
punto de fusión y forma un material laminado sólido. El ma-  
5 terial que sale fuera del extremo de la cinta refrigerada se  
quebra con una cuchilla, que no se muestra en la figura, y  
cae dentro de un transportador 42. El transportador 42 lle-  
va el material a una tolva 44 a través de la cual cae en un  
granulador 46 que tritura el material en partículas. Desde  
10 el granulador 46 las partículas pueden pasar, a través de  
la línea 48, a una cámara mezcladora 50 donde se les añade  
la cantidad requerida de agente de reticulado. Por supues-  
to, el punto en el que se añade el agente de reticulado --  
después que la composición de pintura ha recibido trata-  
15 miento a través del evaporador 8 y el separador 26, no es  
crítico. Por ejemplo, el agente de reticulación puede mez-  
clarse en el granulador 46 con el material sólido que cae  
de la cinta refrigerada 38.

Desde el mezclador 50 pasa la mezcla de partícu-  
las pigmentadas y el agente de reticulado a un aparato de  
20 extrusión de dispersión 52. Este aparato de extrusión es-  
tá calentado para una camisa para fundir la mezcla de par-  
tículas y el agente de reticulación. La mezcla, que empie-  
za a fundir en la sección de alimentación del aparato de  
extrusión se mezcla cuidadosamente y se funde toda en la  
25 sección de mezclado del aparato de extrusión, manteniéndose  
la temperatura en esta sección por encima del punto de fu-  
sión del copolímero y del agente de reticulado, pero por  
debajo de la temperatura a la que tiene lugar el entrecru-  
zamiento. El intervalo particular de temperatura emplea-  
30 do varia desde luego, según el copolímero y el agente de -

20 AGO 1974



1 reticulado particulares así como la velocidad con que  
el material se alimenta al aparato de extrusión. En gene-  
ral, para la mayoría de los materiales que pasan por el apa-  
5 rato de extrusión la temperatura se debe mantener entre apro-  
ximadamente 60° y 200°C (140° - 395°F). Es preferible que la  
temperatura esté en el intervalo 93,33° a 176,7° (200 -  
350°F). Se pueden emplear, por supuesto, diferentes tamaños  
de extrusores con diversas velocidades de alimentación. Por  
ejemplo, se puede utilizar, para la alimentación, entre  
10 45,3 y 135 kg de mezcla (100 y 300 libras) y preferiblemen-  
te 79,2 kg y 113,2 kg por hora (175 y 250 libras).

Después del fundido y mezclado, la masa homogé-  
nea pasa a través de la sección de descarga 54 del extrusor  
52, por los rodillos de distribución 58 y sobre la cinta re-  
15 frigerada 60 donde el material fundido se enfría para formar  
un sólido. El material sólido, que lleva el agente de en-  
trecruzamiento entremezclado uniformemente, se desprende al  
final de la cinta refrigerada 60 y es cortado por la cuchi-  
lla 62. El material quebrado cae en el transportador 64 que  
20 lo lleva a la tolva 66 a través de la cual cae en un pulve-  
rizador 68. El pulverizador 68 tritura el material a la me-  
dida apropiada para su empleo como pintura en polvo, por  
ejemplo, en márgenes entre 100 y 400 mallas aproximadamen-  
te, y entonces el polvo se transporta al vacío hasta los de-  
25 pósitos de recogida 70. Desde los depósitos de recogida 70  
el material pasa a través de un tamizador 72 para su clasi-  
ficación por tamaños de partículas y se transporta entonces  
al puesto de pesada 74.

Debe hacerse notar que queda dentro del marco  
30 de esta invención el empleo de otros aparatos que compren-



1 dan las mismas etapas de evaporación y separación de los dis-  
tintos componentes de la composición líquida de pinturas.  
Además, es evidente que pueden utilizarse otros medios que  
el de extrusión de dispersión para formar una masa fundida  
5 mezclada de partículas pigmentadas y agente de entrecruza-  
miento. Por ejemplo, las partículas pigmentadas granuladas  
del copolímero y otros aditivos pueden calentarse y mezclar-  
se con agentes de reticulación en un mezclador de hojas  
en Z, como es conocido en la especialidad, a las mismas tem-  
10 peraturas que las mencionadas antes para el extrusor. Ade-  
más ha de entenderse que los siguientes ejemplos específicos  
se presentan por vía de ilustración y no de limitación.

EJEMPLO I

15 Se prepara una composición de pintura en polvo  
en la forma que se señala a continuación:

Preparación de la solución de resina A

Se carga un matraz de reacción equipado con agi-  
tador, termómetro, refrigerante de agua y embudo para adi-  
ción del monómero con 100 partes en peso de tolueno y se ca-  
20 lienta a la temperatura de reflujo de aproximadamente 110°C.  
Se añade gota a gota, a través del embudo de adición de mo-  
nómero, una mezcla de 45 partes en peso de metacrilato de  
metilo, 40 partes en peso de metacrilato de butilo y 3 par-  
tes en peso de peroctoato de t-butilo a lo largo de un pe-  
25 riodo de aproximadamente 3 horas mientras se agita y se man-  
tiene la temperatura en el reflujo. Se continúa refluendo  
durante un periodo adicional de 3 horas después de las cua-  
les los monómeros se han convertido prácticamente por comple-  
to en polímero. La solución de resina resultante tiene una  
30 viscosidad de burbuja Gardner Holdt de F a H @ 25°C.

1 Preparación de la base pulverizada del pigmento

Se prepara una base de pigmento de dióxido de titanio por molido con arena de 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes en peso de Solución de Resina A y 10 partes en peso de tolueno a una finura Hegman de +7,5.

5 Preparación de la solución de pintura

Se prepara una solución de pintura blanca mezclando 45 partes en peso de la base molida del pigmento dióxido de titanio con 57 partes en peso de Solución de Resina A y 0,3 partes de poli-(acrilato de laurilo) ( $\bar{M}_n = 10.000$ ) con agitación durante 20 minutos.

Esta solución de pintura blanca se lleva al deseado matiz blanco con trazas de la base molida de pigmento coloreado, por aplicaciones repetidas en paneles de ensayo.

15 Preparación del polvo

La solución anterior de pintura se carga en un depósito de alimentación donde se mueve continuamente con un agitador. Se lleva después la solución a través de una tubería de alimentación con una bomba de desplazamiento positivo a velocidad variable a un ritmo de 181 kg por hora (400 libras por hora) a un cambiador de calor de placas calentado con vapor sobrecalentado a  $9,8 \text{ kg cm}^{-2}$  (140 psi) para mantener así una temperatura de  $171,1^\circ - 176,7^\circ\text{C}$  ( $340 - 350^\circ\text{F}$ ). Los componentes volátiles de la solución de pintura, que consisten en tolueno y pequeñas cantidades de monómeros sin reaccionar e impurezas, se vaporizan en el cambiador de calor de placas para formar una doble corriente fluida de una fase continua de vapor sobrecalentado de los componentes volátiles y una fase discontinua de los componentes no volátiles de la solución de pintura. Los componentes no vo

30



1 látiles de la solución de pinturas se suspenden en la fase vapor y son expuestos continuamente a una nueva superficie calentada resultando un líquido que se concentra progresivamente.

5 La mezcla de componentes volátiles y no volátiles pasa desde el cambiador de calor de placas a un separador cónico que se calienta por el mismo vapor sobrecalentado que fluye como antes a través de una camisa que rodea al separador. Así se mantiene el separador a una presión de aproximadamente 30 mm de Hg. Los componentes volátiles de la mezcla se condensan en un refrigerante con camisa de agua y se reunen en un tanque de recogida. Los componentes no volátiles, o producto, gotean por gravedad sobre el fondo del separador en forma de un fundido. Este polímero fundido se  
15 bombea entonces a una cinta refrigerada equipada con un rodillo de distribución para un enfriamiento rápido a forma sólida. El producto sólido se saca de la cinta refrigerada con una cuchilla y se deposita en un granulador donde se tritura en partículas gruesas y se mezcla con 3,5 partes de ácido  
20 azelaico. Esta mezcla se lleva a un aparato de extrusión de dispersión que lleva una camisa de 5 cm (2 pulgadas). La temperatura de la camisa de la sección de alimentación del extrusor se lleva hasta un intervalo de 10 - 65,56°C (50-150°F). El calor de mezclado en la sección de mezcla se lleva a la  
25 temperatura de 93,3° - 104,4°C (200-220°F) y se suministra calor adicional para alcanzar la temperatura de 126,7°C (260°F). Después de la mezcla, se **descarga** la masa fundida de la sección de descarga a una temperatura por debajo de 176,7°C (350°F) a una velocidad de aproximadamente 90,6 kg  
30 por hora (200 libras por hora). Este material se hace pasar



1 entre rodillos distribuidores y se deposita sobre una cinta  
refrigerada para su enfriamiento rápido a forma sólida. El  
producto sólido se saca de la cinta refrigerada y es trans-  
portado a un pulverizador para molido hasta un tamaño de  
5 partículas de 200 mallas.

Sustratos de recubrimiento

La composición de la pintura en polvo preparada  
anteriormente se pulveriza sobre paneles de acero con base  
eléctrica empleando una pistola de pulverización de polvo  
10 electrostático que trabaja a una tensión de carga de 50 KV.  
Después de la pulverización, se calienta el panel a 175°C  
durante 20 minutos. La pintura presenta una buena durabili-  
dad exterior, adherencia, resistencia al impacto y excelen-  
te igualado de matices. La misma composición de pintura ex-  
hibe también una buena adherencia sobre paneles de vidrio,  
15 latón, zinc, aluminio, cobre y bronce.

EJEMPLO II

Se prepara una composición de pintura en polvo  
de la forma señalada a continuación:

20 Preparación de la solución de Resina A

Se carga un matraz de reacción equipado con agi-  
tador termómetro, refrigerante de agua y embudo de adición  
de monómero con 100 partes en peso de metil-etil-cetona y se  
calienta a la temperatura de reflujo de aproximadamente 80°C.  
25 Se añade gota a gota, a través del embudo de adición de mo-  
nómero, una mezcla de 42 partes en peso de metacrilato de  
metilo, 18 partes en peso de acrilato de glicidilo, 40 par-  
tes en peso de metacrilato de butilo y 3 partes en peso de  
peroctoato de t-butilo, en un periodo de 3 horas aproxima-  
damente mientras se agita y se mantiene el disolvente a re-  
30



1 flujo. Se continua refluendo durante un periodo adicional de 3 horas, después del cual los monómeros se han transformado practicamente por completo en polímero.

Preparación de la base molida del pigmento.

5 Se prepara una base molida de pigmento dióxido de titanio por dispersión de 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes en peso de Solución de Resina A y 10 partes en peso de metiletilcetona.

10 Se prepara una base molida pastel por dispersión de 10 partes en peso de óxido verde de cromo con 70 partes de Solución de Resina A y 20 partes de metiletilcetona.

Preparación de la solución de pintura

15 Se prepara una solución de pintura verde pastel por mezcla de 17,8 partes en peso de base molida de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes en peso de Solución de Resina A, 2,7 partes de base molida de óxido verde de cromo y 0,3 partes de poli-acrilato de laurilo ( $\bar{M}_n = 10.000$ ) con agitación durante 20 minutos.

20 Se aplica la solución de pintura verde a paneles de ensayo y se igualan en color al matiz de verde deseado con trazas de base molida.

Preparación del polvo

25 Se lleva la solución de pintura anterior a un evaporador de placas como el descrito en el Ejemplo I a una velocidad de 181,2 kg por hora (400 libras por hora). Se mantiene la temperatura en el evaporador térmico de placas a 121,1°C aproximadamente (250°F). Se lleva entonces la mezcla de vapor y componentes no volátiles a un separador cónico que se mantiene a una presión de 60 mm de Hg donde el vapor de disolvente se separa y el polímero fundido se deja

30



1 acumular en el fondo del **separador**. El polímero fundido se  
enfria y se granula como en el Ejemplo I y se mezcla con 3,9  
partes de ácido adípico. Se lleva la mezcla a un mezclador  
de hojas en Z y se calienta hasta que funde a 165,6° (330°F).  
5 Después de una mezcla cuidadosa, el material fundido se en-  
fria y pulveriza.

Sustratos de recubrimiento

La composición de pintura en polvo preparada co-  
mo se indicó antes, se pulveriza sobre paneles de acero, so-  
10 metido a un campo eléctrico utilizando una pistola de pul-  
verización electrostática de polvo que funciona a 50 KV. Des-  
pués de la pulverización, se **calienta** el panel a 170°C du-  
rante 20 minutos. La pintura presenta una buena adherencia,  
buena resistencia al impacto y excelente igualación de co-  
15 lor. La misma composición de pintura **exhibe** así mismo una  
buena adherencia sobre paneles de vidrio, latón, zinc, alu-  
minio, **cobre y bronce**.

EJEMPLO III

Se prepara una composición de pintura en polvo  
20 de la forma señalada a continuación:

Se prepara una mezcla de **monómeros** que tiene la  
siguiente composición: metacrilato de **glicidilo** 15% en peso,  
acrilato de **butilo** 20% en peso y metacrilato de metilo 65%  
en peso. Se disuelve un cuatro por ciento en peso de un ca-  
25 talizador 2,2'-azo-bis-(2-metil-propionitrilo) (**AIBN**) en la  
mezcla de monómeros. Se añade lentamente la mezcla a tolueno  
a reflujo (100 partes) **agitándose** energicamente en atmósfera  
de nitrógeno. Se dispone un **refrigerante** en la parte alta  
del recipiente de tolueno para condensar los vapores de to-  
30 lueno y hacerlos volver al **recipiente**. Se añade la mezcla



1 de monómeros a través de una válvula de regulación y se con-  
trola la adición para mantener una temperatura de reflujo  
con sólo una pequeña fracción de calor suministrada de un  
calentador externo. Después de que se completa la adición  
5 de la mezcla de monómeros, se mantiene el reflujo con calor  
externo durante 3 horas adicionales. El polímero tiene una  
temperatura de transición vítrea de 65°C y un peso molecu-  
lar ( $M_n$ ) de 3.000.

Preparación de la base molida

10 Se prepara una base molida de pigmento de dióxido  
de titanio por trituración con arena de 60 partes de  
dióxido de titanio, 30 partes de la anterior solución de re-  
sina y 10 partes de tolueno.

15 Se prepara una base molida azul por trituración  
con arena de 10 partes de pigmento azul de ftalocianina con  
70 partes de la solución de resina y 20 partes de tolueno.

Preparación de la solución de pintura

20 Se prepara una solución de pintura azul pastel  
por mezcla de 17,8 partes en peso de base molida de pigmen-  
to dióxido de titanio con 69,1 partes de la solución de re-  
sina, 2,7 partes de la base molida azul, 0,38 partes de  
trietilendiamina, 0,019 de cloruro de tetraetilamonio y  
0,76 partes de polimetacrilato de laurilo ( $M_n = 6.000$ )

Preparación del polvo

25 La solución de pintura anterior se lleva a tra-  
vés del evaporador de placas y del separador como en el  
Ejemplo I. Se enfría el polímero fundido, se granula y mez-  
cla con 3,54 partes de ácido subérico. Se suministra la mez-  
cla al extrusor de la misma forma señalada en el Ejemplo I  
30 manteniéndose la temperatura de la sección de mezclado del



1 aparato de extrusión a 154,4°C (310°F). Después de la extrusión, el material homogéneo se enfría y pulveriza hasta un tamaño de partículas de 250 mallas.

Recubrimiento de sustratos

5 La composición anterior de polvo se pulveriza electrostáticamente sobre diversos sustratos como en el Ejemplo I y se cura por calor a 150°C durante 15 minutos. El recubrimiento obtenido tiene una buena adherencia al acero, vidrio, latón, zinc, aluminio, cobre y bronce. Los recu  
10 brimientos también exhiben buena resiliencia y excelente igualación de color.

EJEMPLO IV

Se prepara una composición de pintura en polvo como sigue: Se prepara una mezcla de monómeros que tiene la  
15 siguiente composición: metacrilato de glicidilo 15% en peso, metacrilato de metilo 45% en peso y metacrilato de butilo 40% en peso. Se disuelve tres por ciento en peso del catalizador AIBN en la mezcla de monómeros la cual se añade luego lentamente a tolueno a reflujo y se trata de la forma  
20 señalada en el Ejemplo III para dar un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de 53°C y un peso molecular medio ( $\bar{M}_n$ ) de 4.000.

Se prepara una base molida de pigmento de dióxido de titanio por trituración con arena de 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes en peso de la anterior  
25 solución de resina y 10 partes en peso de tolueno.

Se prepara una solución de pintura blanca por mezcla de 45 partes en peso de base molida de pigmento de dióxido de titanio con 57 de la anterior solución de resina, 0,07 partes en peso de bromuro de tetrabutilamonio, y  
30

20 AGO



1 0,175 partes en peso de poliacrilato de laurilo (Mn = 10.000).  
Se aplica la solución de pintura blanca a paneles de pruebas  
y se iguala el color al matiz deseado de blanco con trazas  
de la base molida del pigmento coloreado.

5 Esta solución de pintura se trata a continuación  
a través del cambiador de calor de placas y de los separado-  
res discutidos en el Ejemplo I con excepción de que la tem-  
peratura de la zona de evaporación se mantiene a 232,2°C  
(450°F) y la presión en el separador a 120 mm de Hg.

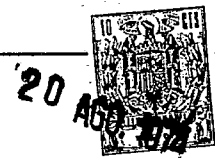
10 Se saca la composición de pintura fundida del se-  
parador, se enfría, se granula y se mezcla con 0,74 partes  
en peso de ácido láurico y 3,17 partes de ácido azelaico. Se  
funde la mezcla en un mezclador de hojas en Z a 135°C  
(275°F) y se enfría y pulveriza a polvo de 200 mallas.

15 La composición de pintura en polvo preparada an-  
tes se aplica electrostáticamente a diversos sustratos que  
se calientan entonces a 175°C durante 20 minutos. La compo-  
sición de recubrimiento exhibe una buena adherencia, resis-  
tencia al impacto y capacidad de igualación.

20 EJEMPLO V

Se prepara una composición de pintura como se in-  
dica a continuación:

25 En la composición de pintura de este Ejemplo se  
emplea el mismo copolímero que el preparado en el Ejemplo IV.  
Se prepara una base molida de pigmento de dióxido de tita-  
nio por trituración con arena de 60 partes de dióxido de ti-  
tania, 30 partes de solución de resina y 10 partes de tolu-  
no. Se prepara una base de pigmento amarillo por molienda de  
30 10 partes de pigmento amarillo de ferrita con 70 partes de  
solución de resina y 20 partes de tolueno.



1                   Se prepara una solución de pintura amarillo pas  
tel por mezcla de 17,8 partes en peso de base molida de pig  
mento de dióxido de titanio con 69,1 partes de solución de  
resina, 2,7 partes de la base molida amarilla, 0,076 partes  
5 de bromuro de tetrabutilamonio y 0,190 partes de acrilato de  
polilaurilo ( $\bar{M}_n = 10.000$ ). Esta solución de pintura se apli  
ca sobre varios paneles de ensayo y se contrasta en color y  
matiz frente a paneles patrón.

10                   La solución de pintura de color contrastado se  
trata a continuación a través de evaporador y separador como  
en el Ejemplo I, con granulado y mezclado con 4,58 partes  
de Bisfenol A. Esta mezcla se trabaja a través del extrusor  
de dispersión como en el Ejemplo I con la excepción de que  
la temperatura mantenida dentro de la sección de mezclado  
15 del aparato de extrusión es de 165,6°C (330°F). Luego se  
enfria el material fundido, se pulveriza a 250 mallas y se  
aplica a un panel sometido a un campo eléctrico empleando  
una pistola de pulverización electrostática de polvo que  
trabaja a una tensión de carga de 50 KV. Después de realiza  
20 da la pulverización, el panel se calienta a 175°C durante  
20 minutos. El recubrimiento obtenido sobre el panel tiene  
una buena adherencia, resistencia al impacto y capacidad pa  
ra igualar color así como una buena resistencia al tolueno,  
gasolina, butanona y metanol.

25                   EJEMPLO VI

Se prepara una composición de pintura en polvo  
como sigue:

30                   Se prepara una mezcla de monómeros que tiene la  
siguiente composición: metacrilato de glicidilo 15% en peso,  
metacrilato de metilo 50% en peso y estireno 35% en peso. Se



1 hacen reaccionar los monómeros según el procedimiento señalado en el Ejemplo III utilizándose 3% en peso del catalizador AIBN. El copolímero resultante tiene un peso molecular de 4500 y una temperatura de transición vítrea de 90°C.

5 Se prepara una base molida de pigmento de dióxido de titanio por triturado con arena de 60 partes de dióxido de titanio, 30 partes de la solución de resina anterior y 10 partes de tolueno. Se prepara una base molida amarilla por triturado con arena de 10 partes de amarillo de ferrita con 70 partes de solución de resina y 20 partes de tolueno.

10 Se prepara una solución de pintura amarillo pastel mezclando 17,8 partes de la base molida de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes de la solución de resina, 2,7 partes de la base molida amarilla, 0,38 partes de cloruro de tetrametilamonio y 0,76 partes de poli(acrilato de 2-etilhexilo). Esta composición de pintura líquida se iguala en color por aplicación a paneles de prueba y ajuste de color y matiz con pigmento adicional. A continuación se trata la solución en el evaporador y separador de acuerdo con el procedimiento señalado en el Ejemplo I. El material se enfría, se granula y se mezcla con 14,9 partes en peso de un agente de reticulación terminado en carboxilo que se prepara como sigue: Se introducen 500 g de Epon 1001 (equivalente de epóxido 500 g) en una cápsula de acero inoxidable con manta de calefacción. Se calienta la epoxiresina a 110°C. Se añaden 194 g de ácido azelaico, mientras se agita la epoxiresina. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se obtiene una mezcla homogénea. Se vierte la resina de la mezcla, que está solamente a medio reaccionar, en un recipiente de aluminio y se enfría. Se pulveriza la mezcla

15

20

25

30



1 sólida para pasar a través de un tamiz de 100 mallas em-  
pleando un mezclador. Esta mezcla es luego trabajada y ca-  
lentada a 93,33°C (200°F) en un mezclador de hojas en Z. El  
material así formado se enfria y pulveriza a 220 mallas.

5 Se aplica electrostáticamente la composición de  
pintura en polvo preparada anteriormente a diversos sustra-  
tos y se calienta a una temperatura de 170°C durante un pe-  
riodo de 30 minutos. Los recubrimientos presentan buena ad-  
herencia, resistencia al impacto y capacidad de igualar el  
10 color.

#### EJEMPLO VII

Se prepara una composición de pintura en polvo  
como sigue:

15 Se mezclan juntos los monómeros, metacrilato de  
glicidilo, 15% en peso, metacrilato de metilo 45% en peso y  
metacrilato de butilo 40% en peso. En la mezcla de monómeros  
se disuelve tres por ciento en peso del catalizador AIBN. Se  
añade la mezcla lentamente sobre alcohol sec-butílico a re-  
flujo (100 partes) agitándose vigorosamente bajo atmósfera  
20 de nitrógeno. Se dispone un refrigerante en la parte alta  
del recipiente de alcohol para condensar los vapores de al-  
cohol y hacerlos volver al recipiente. Se añade la mezcla  
de monómeros a través de una válvula de regulación y se con-  
25 trola el intervalo de adición para mantener una temperatu-  
ra de reflujo con sólo una pequeña fracción de calor sumi-  
nistrado por un calentador externo. Después de completada  
la adición del monómero, se mantiene el reflujo empleando  
una fuente externa de calor durante tres horas adicionales.  
El copolímero formado por este procedimiento de polimeriza-  
30 ción en solución tiene una temperatura de transición vítrea



1 de 53°C y un peso molecular  $\bar{M}_n = 4.000$ .

5 Se prepara una base molida de pigmento de dióxido de titanio por trituración con arena de 60 partes en peso de dióxido de titanio, 30 partes de la anterior solución de resina y 10 partes en peso de alcohol sec-butílico. Se prepara una solución de pintura por mezcla de 45 partes en peso de la base molida de pigmento de dióxido de titanio con 57 partes en peso de la solución de resina, 0,76 partes de bromuro de tetrabutilamonio, y 0,175 partes de poli(acrilato de laurilo) ( $\bar{M}_n = 10.000$ ). Se trata esta solución con el procedimiento señalado en el Ejemplo I con las siguientes excepciones: se mantiene la temperatura de la zona de evaporación a 87,78°C (190°F) y la presión en el separador a 25 mm de Hg; asimismo se mantiene la temperatura de la sección de mezclado del aparato de extrusión a 250°C. El polvo se muele en molino de bolas con 14,9 partes de un agente de reticulación terminado en hidroxilos fenólicos según se discute en la solicitud n° de serie 172.225.

EJEMPLO VIII

20 Se prepara una composición de pintura en polvo como sigue:

25 Se prepara la siguiente mezcla de monómeros: metacrilato de glicidilo 5% en peso, metacrilato de metilo 55% en peso y metacrilato de butilo 40% en peso. Se mezcla un tres por ciento en peso del catalizador AIBN con los monómeros y se disuelve la mezcla completa en 100 partes de tolueno. La reacción se lleva a cabo según el procedimiento señalado en el Ejemplo III y el copolímero resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 58°C y un peso molecular de 4.000.

30



1

Se prepara una base molida de pigmento de dióxido de titanio por mezcla de 60 partes de la solución de resina y 10 partes de tolueno. Se prepara una base molida roja mezclando 10 partes de pigmento rojo quindo con 70 partes de la solución de resina y 20 partes de tolueno.

5

10

Se prepara una solución de pintura roja mezclando 17,8 partes en peso de base molida de pigmento de dióxido de titanio con 69,1 partes de la solución de resina, 2,7 partes de base molida roja, 0,176 partes de bromuro de tetrabutilamonio y 0,190 partes de poli(acrilato de laurilo) ( $\bar{M}_n = 10.000$ ). Esta solución de pintura se pulveriza sobre paneles de ensayo y se igualan color y matiz con paneles patrón. Después de este contraste, se somete la solución a tratamiento a través de un evaporador y separador, de acuerdo con el procedimiento señalado en el Ejemplo I. El material así obtenido se enfría, se granula y mezcla con 2,1 partes de anhídrido maleico. Se trabaja entonces la mezcla en el extrusor según el procedimiento del Ejemplo I con la excepción de que se mantiene la temperatura a 150°C. El material fundido se enfría y pulveriza hasta polvo de 160 mallas. Esta composición de pintura en polvo se deposita luego electrostáticamente sobre diversos sustratos. Los recubrimientos exhiben buena adherencia, buena resistencia al impacto y capacidad de igualación de color y matiz.

15

20

25

#### EJEMPLO IX

Se prepara una composición de pintura en polvo como sigue:

30

Se prepara la siguiente mezcla de monómeros: ácido metacrílico 5% en peso, metacrilato de metilo 50% en peso y metacrilato de butilo 45% en peso. Esta mezcla de mo



1 números se polimeriza según el procedimiento señalado en el  
Ejemplo III con tres por ciento en peso de AIBN añadido como  
catalizador.

5 Se preparan bases pulverizadas de pigmento azul  
y de dióxido de titanio como en los anteriores Ejemplos pero  
con esta solución de resina. Se prepara una composición de  
pintura líquida mezclando 17,8 partes de la base molida de  
dióxido de titanio, 69,1 partes de la solución de resina,  
10 2,7 partes de la base molida azul, 0,076 partes de bromuro  
de tetrabutilamonio y 0,190 partes de poliacrilato de lauri-  
lo ( $\bar{M}_n = 10.000$ ). El copolímero así obtenido tiene una Tg  
(Temperatura de transición vítrea) de 53°C y un peso molecu-  
lar ( $\bar{M}_n$ ) de 4.000. Esta composición de pintura líquida se  
pulveriza sobre paneles de ensayo y se iguala el color. Se  
15 somete el líquido a tratamiento hasta forma granular según  
los procedimientos del Ejemplo I con la excepción de que la  
temperatura en la zona de evaporación se mantiene a 104,4°C  
(220°F) y la presión en la zona de separación a 50 mm de Hg.  
Los gránulos resultantes se mezclan entonces con 9,9 partes  
20 de Epon 1001 (vease pags. 4-66 del Handbook of Epoxi Resins).  
La composición de pintura en polvo resultante se mezcla a  
90,56°C (195°F) en un mezclador de hojas en Z, se enfría, re-  
frigera, pulveriza y aplica a diversos sustratos, curándose  
por calor a 175°C durante 20 minutos.

25 A la vista de esta descripción, se les puede ocu-  
rrir muchas modificaciones a los especialistas en esta téc-  
nica. Se intenta que todas estas modificaciones que caigan  
dentro del verdadero marco de la invención se incluyan den-  
tro de las adjuntas reivindicaciones.

30 En resumen, la Patente de Invención que se soli-

1 cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un método de preparación de composiciones homogéneas de pintura en polvo termofijable que comprende

5 (A) hacer pasar una composición de pintura líquida formada por una solución de

1) un copolímero que contiene grupos funcionales reticulables y que tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 40°C a 90°C y un peso molecular medio entre aproximadamente 1000 y aprox. 15.000.

2) pigmento y,

3) disolvente inerte,

15 a través de una zona de evaporación que comprende un camino sinuoso de sección transversal relativamente estrecha, prolongado en dirección lateral a la dirección de la corriente de dicha solución a través de dicha zona;

(B) calentar dicha solución mientras está dentro de dicha zona de evaporación a una temperatura:

20 1) por encima del punto de fusión del mencionado copolímero pero por debajo del punto en el que tiene lugar la degradación;

2) por encima de la temperatura a la cual el mencionado disolvente inerte comienza a evaporarse, provocando así una turbulencia de corriente de dicha solución dentro de dicha zona de evaporación y manteniendo de esta forma una mezcla homogénea íntimamente ligada de los vapores de los componentes volátiles de dicha solución y las partículas en dispersión de componentes no volátiles de dicha solución;

 30

(C) pasar la mencionada mezcla homogénea des

1 de dicha zona de evaporación a una zona de separación y man  
teniendo entretanto, la temperatura en la mencionada zona  
de separación por encima del punto de fusión de dicho copo  
5 límero, dando lugar a que se separe el mencionado vapor de  
disolvente y permitiendo recoger los componentes no voláti  
les en estado fundido;

(D) separar los mencionados componentes no  
volátiles de dicha zona de separación.

10 (E) enfriar dichos componentes no volátiles  
para formar un material sólido,

(F) granular dicho material sólido para for  
mar partículas uniformemente pigmentadas,

(G) mezclar un agente de reticulación para  
el citado copolímero con dichas partículas.

15 (H) fundir la citada mezcla a una tempera  
tura superior al punto de fusión de dichas partículas y di  
cho agente de reticulación pero inferior al punto en que  
tiene lugar la reticulación para obtener así una masa fundi  
da que tiene el agente de reticulación uniformemente disper  
20 so en ella;

(I) enfriar la citada masa fundida para for  
mar un material sólido y,

(J) pulverizar dicho material sólido para  
formar un polvo.

25 2.- Un método según la reivindicación 1,  
caracterizado porque dicha zona de evaporación comprende un  
cambiador de calor de placas.

3.- Un método según la reivindicación 1,  
caracterizado porque dicha zona de evaporación y separación  
se mantienen a presión reducida.

1

4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende

(A) hacer pasar una composición de pintura líquida formada por una solución de

5

1) un copolímero obtenido a partir de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo y un monómero con insaturación etilénica en las proporciones necesarias para obtener un copolímero con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 40°C y a 90°C y un peso molecular medio en el intervalo de 2.500 a 8.500

10

2) Un agente de control de fluencia que tiene un peso molecular medio de al menos 100

3) pigmento,

4) disolvente inerte,

15

a través de una zona de evaporación mantenida a presión reducida, comprendiendo dicha zona de evaporación un camino sinuoso de sección transversal relativamente estrecha, prolongado en dirección lateral a la dirección de la corriente de dicha solución a través de la zona,

20

B) calentar dicha solución mientras está dentro de dicha zona de evaporación a una temperatura

1. por encima del punto de ebullición de dicho copolímero pero por debajo del punto en el que tiene lugar la degradación.

25

2. por encima de la temperatura a la cual el mencionado disolvente inerte comienza a evaporarse.

provocando así una turbulencia de corriente de dicha solución dentro de dicha zona de evaporación y manteniendo de esta forma una mezcla homogénea intimamente ligada de los vapores de los componentes volátiles de dicha solución y las partí-

30

1       culas en dispersión de los componentes no volátiles de dicha solución.

5       (C) pasar la mencionada mezcla homogénea donde dicha zona de evaporación a una zona de separación y manteniendo entretanto la temperatura en la mencionada zona de separación por encima del punto de fusión de dicho copolímero, dando lugar a que se separe el mencionado vapor y permitiendo recoger dichos componentes no volátiles en estado fundido.

10       (D) eliminar dichos componentes no volátiles de dicha zona de separación,

      (E) enfriar dichos componentes no volátiles para formar un material sólido por depósito de los mismos sobre una superficie refrigerada,

15       (F) granular dicho material sólido para formar partículas uniformemente pigmentadas,

      (G) mezclar un agente de reticulación para el citado copolímero con dichas partículas,

20       (H) fundir la citada mezcla a una temperatura superior al punto de fusión de dichas partículas y dicho agente de reticulación pero inferior al punto en que tiene lugar la reticulación para obtener así una masa fundida que tiene el agente de reticulación uniformemente disperso en ella.

25       (I) enfriar la citada masa fundida para formar un material sólido y,

      (J) pulverizar dicho material sólido para formar un polvo.

30       5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura dentro de la zona de evapo

1 ración se mantiene entre aproximadamente 121,1°C y aprox.  
200°C (250°F-395°F).

5 6.- Un método según la reivindicación 4,  
caracterizado porque dicha mezcla se realiza a una temperatu  
ra de entre aprox. 60°C y aprox. 200°C (140°F-395°F).

7.- Un método según la reivindicación 1,  
caracterizado porque comprende

10 A) preparar un copolímero que contiene gru  
pos funcionales reticulables por polimerización de solución  
en un disolvente inerte, dicho copolímero tiene una temperatu  
ra de transición vítrea comprendidas en el intervalo de 40°C  
y 90°C y un peso molecular medio de entre aprox. 1000 y aprox.  
15.000.

15 B) agregar pigmento en dicha solución de co  
polímero.

20 C) pasar una solución que comprende los ingre  
dientes de (A) y (B) a una zona de evaporación que tiene un  
camino sinuoso de sección transversal relativamente estrecha,  
prolongado en dirección lateral a la dirección de la corrien  
te de dicha solución a través de dicha zona,

25 D) calentar dicha solución mientras está  
dentro de la zona de evaporación a una temperatura

1) por encima del punto de fusión del mencio  
nado copolímero pero por debajo del punto en el que tiene  
lugar la degradación;

2) por encima de la temperatura a la cual  
el mencionado disolvente inerte comienza a evaporarse,  
provocando así una turbulencia de corriente de dicha solu  
ción dentro de dicha zona de evaporación y manteniendo de  
esta forma una mezcla homogénea íntimamente ligada de los va

1       pores de los componentes volátiles de dicha solución y las  
partículas en dispersión de componentes no volátiles de di  
cha solución;

5               E) pasar la mencionada mezcla homogénea des  
de dicha zona de evaporación a una zona de separación y man  
teniendo entretanto, la temperatura en la mencionada zona  
de separación por encima del punto de fusión de dicho copolí  
mero, dando lugar a que se separe el mencionado vapor de di  
solvente y permitiendo recoger los componentes no volátiles  
10       en estado fundido;

F) eliminar los mencionados componentes no  
volátiles de dicha zona de separación.

G) enfriar dichos componentes no volátiles  
para formar un material sólido,

15               H) granular dicho material sólido para for  
mar partículas uniformemente pigmentadas,

I) mezclar un agente de reticulación para  
el citado copolímero con dichas partículas.

20               J) fundir la citada mezcla a una temperatu  
ra superior al punto de fusión de dichas partículas y dicho  
agente de reticulación pero inferior al punto en que tiene  
lugar la reticulación para obtener así una masa fundida que  
tiene el agente de reticulación uniformemente disperso en  
ella.

25               K) enfriar dicha masa fundida para formar  
una material sólido;

L) pulverizar dicho material sólido para for  
mar un polvo.

30               8.- Un método según la reivindicación 7,  
caracterizado porque la temperatura dentro de dicha zona

1 de evaporación se mantiene entre aprox. 121,1°C y aprox.  
200°C (250°F-395°F) y dichas zonas de evaporación y separa-  
ción se mantienen a presión reducida.

5 9.- Un método según la reivindicación 7,  
caracterizado porque dicha mezcla se realiza a una tempera-  
tura de por lo menos 60°C (140°F).

10 10.- Un método según las reivindicaciones  
1, 4 y 7 caracterizado porque dicha mezcla tiene lugar en  
un mezclador calentado de hojas en Z.

11.- Un método según las reivindicaciones  
1, 4 y 7 caracterizado porque dicha mezcla tiene lugar en un  
extrusor de dispersión.

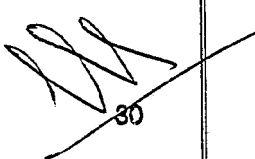
15 12.- Un método según las reivindicaciones  
anteriores, caracterizado porque dicha mezcla se realiza a  
una temperatura de entre aprox. 60°C y aprox. 176,7°C (200°F-  
350°F).

20 13.- Se reivindica por último como objeto  
sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-  
licita: UN METODO DE PREPARACION DE COMPOSIONES HOMOGENEAS  
DE PINTURA EN POLVO TERMOFIJABLE.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y  
seis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 20 de Agosto de 1974  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

25

  
30



20 Ptas. N.º 20

FIG. 1

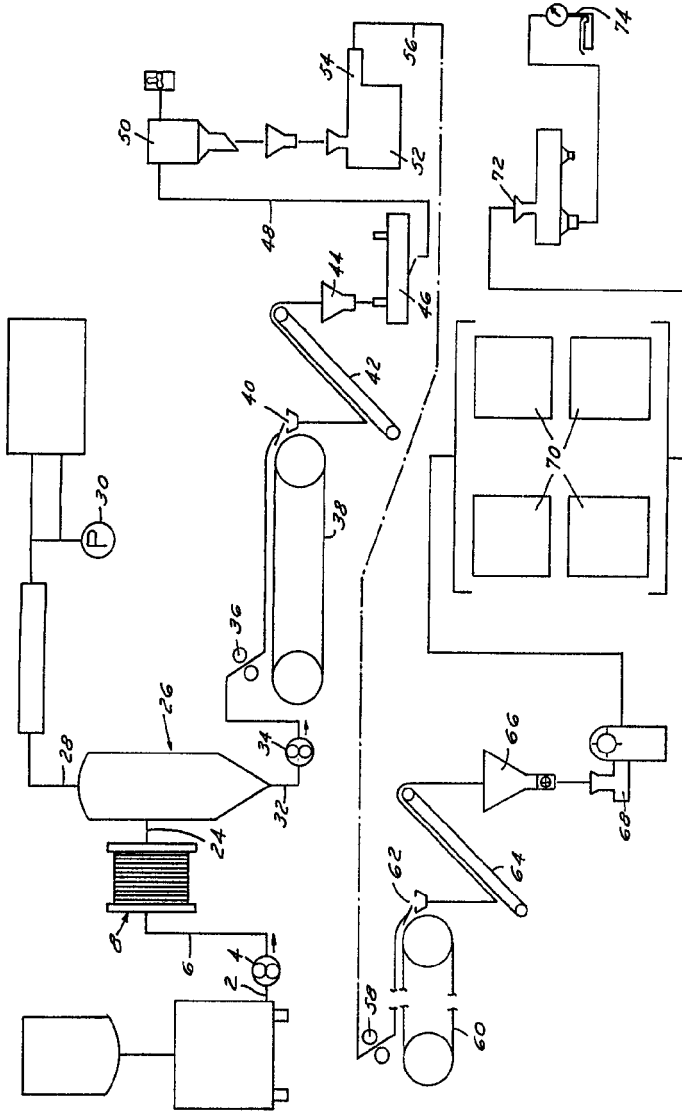
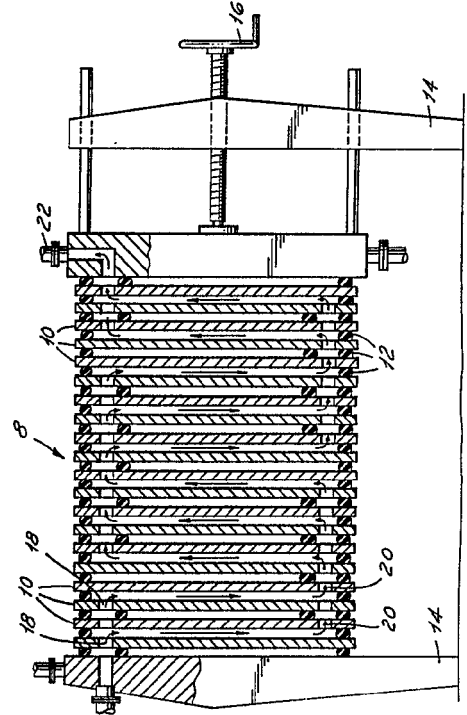


FIG. 2



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 20 agosto 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
P.p.

FIG. 1

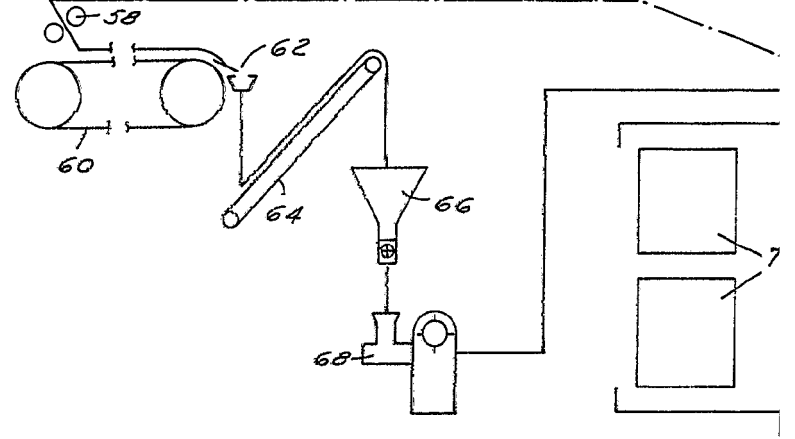
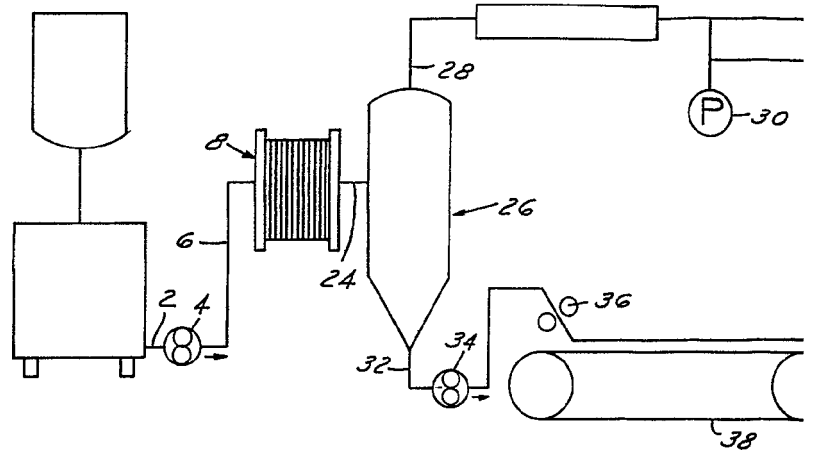
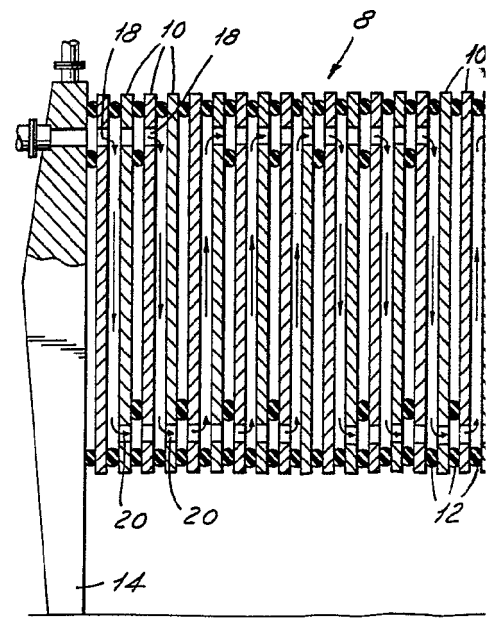


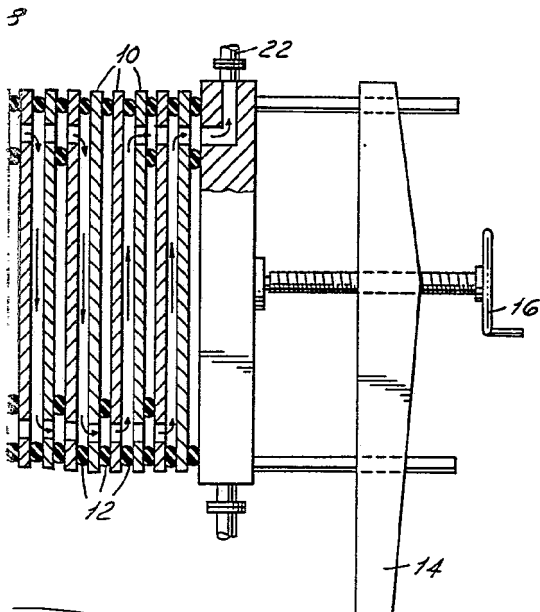
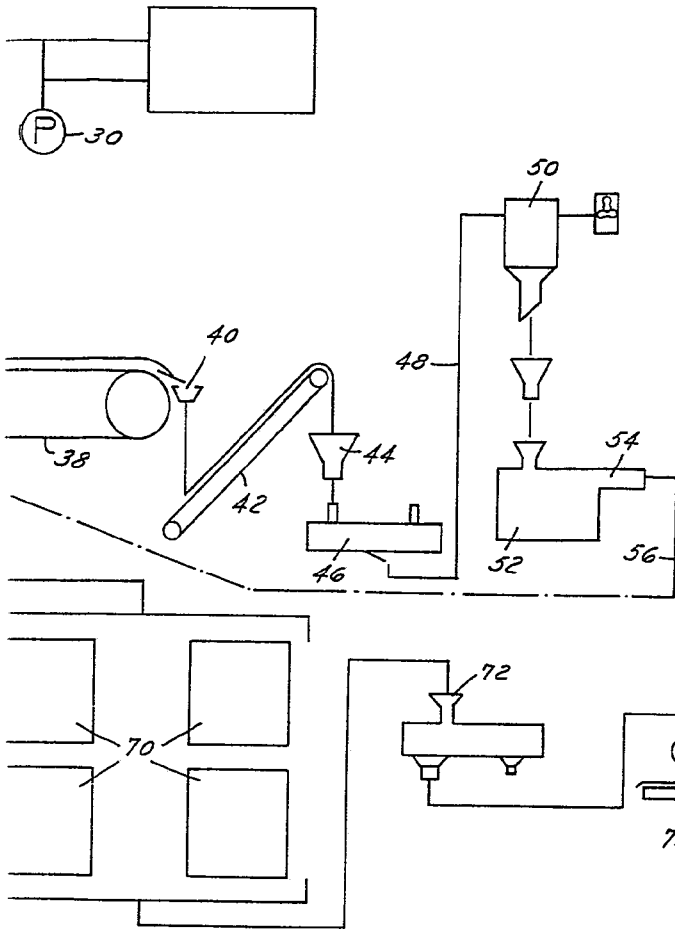
FIG. 2



20



20 AGO. 1974



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 20 agosto 1.974  
BERNARDO UNGRIA

P.P.