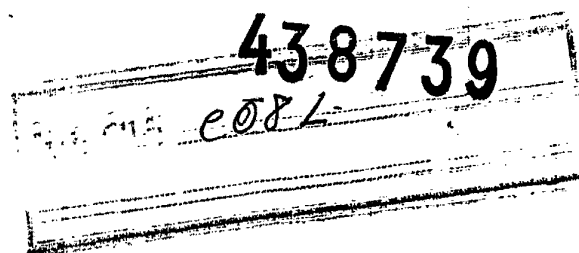


PATENTE DE INVENCION

Case 72096-1



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
POLIMERICAS DE REVESTIMIENTO EN POLVO.

Solicitante: GROW CHEMICAL CORP., entidad norteamericana,
residente en 30 Brush Street, Pontiac, Michigan
48056, EE.UU. de A.

La invención se relaciona con un procedimiento para
preparar una composición de revestimiento y, en especial, una com-
posición de revestimiento en polvo. En particular, la composición
de revestimiento obtenida esta compuesta de varios segmentos,
5 que, durante el curado de los mismos, forman una película adheren-

te flexible sobre el sustrato. Más preferiblemente, el polvo está compuesto de una resina acrílica polimerizada y un agente reticulante que tiene reactividad con isocianatos.

5. Los problemas que han de ser resueltos en las composiciones de revestimiento de la técnica anterior, en especial en las composiciones de revestimiento de pintura en polvo, consisten en que dichas composiciones tiene un flujo pobre durante el curado y en que las películas tienen un brillo igualmente pobre. En adición, se requieren temperaturas elevadas para la fusión, al mismo tiempo que la temperatura de reacción de reticulación es incluso superior, aproximadamente 191-260°C. Por otra parte los materiales de la técnica anterior tienen la tendencia de apelmazarse en el almacenamiento a bajas temperaturas, tal como 21-27°C, siendo los revestimientos frágiles, faltos de flexibilidad y adhesión.
- 10.
- 15.

La solución a estos problemas consistiría en disponer de un agente reticulante tan puro como sea posible, que sea compatible con la resina polimerizada. Además, el agente reticulante deberá impartir flujo a una baja temperatura deseada como un disolvente y actuar como un agente plastificante externo para la resina, y deberá ser estable todavía por debajo de la temperatura de almacenamiento deseada; asimismo, deberá tener grupos funcionales que reticulen con la resina a una temperatura tan baja como eficazmente sea posible y, después de la reticulación, deberá llegar a tomar parte de la película y actuar como un plastificante interno.

- 20.
- 25.
30. La patente USA No. 3.660.143 describe un aglutinante de pinturas curable por radiación, que posee el producto de adición de una partícula de caucho acrílico hidroxifuncio-

nal, un diisocianato y un acrilato hidroxialquílico y monómeros vinílicos.

5. La patente USA No. 3.542.586 describe una pintura curable por radiación con un aglutinante vinílico que posee grupos monoéster pendientes.

10. La patente USA No. 3.317.463 describe la utilización de composiciones de isocianatos bloqueados (bloqueados con fenoles estéricamente impedidos) en la preparación de uretanos, mientras que la patente USA No. 3.583.943 describe el bloqueo de un grupo isocianato con una cetoxima.

La patente USA No. 3.621.000 describe un isocianato bloqueado con un poliéster bifuncional.

15. La patente USA No. 3.659.003 describe una resina acrílica copolimerizada que se hace reaccionar con un diisocianato monobloqueado para producir polvos de moldeo. La dificultad en toda esta técnica anterior estriba en que no existe un simple medio para incorporar un efecto plastificante en una resina polimerizada reticulada mediante una etapa de procesado conveniente en la formación de la película de resina, como ya se ha descrito anteriormente.

20.

25. Por otra parte, la dificultad de toda la técnica anterior estriba también en que no existe un medio simple para formular una composición en polvo que pueda curarse rápidamente para formar la película deseada a una baja temperatura.

30. Debido a las características únicas de la composición de revestimiento, especialmente de la composición de revestimiento en polvo, de la presente invención, es posible obtener un curado a una baja temperatura, lo cual se traduce en una película adherente. A causa de la necesidad de lograr una

- composición de revestimiento en polvo, deseada, que pueda proporcionar una calidad de capa superior como la que se necesita en la industria camionera y automovilística, ha llegado a ser necesario obtener dicho curado a baja temperatura de la
5. composición formadora de película, eliminándose por otra parte el apelmazamiento del polvo. La composición en polvo deberá tener la capacidad de fluir antes de la operación de curado. En el caso de que tuviera que existir una aglomeración o apelmazamiento de las partículas de polvo, es preferible que se
10. presente esto a una temperatura tan elevada como sea posible. Por otra parte, y al objeto de conservar energía en la utilización de menos calor para el curado, es mejor que la composición en polvo tenga una temperatura de curado o de reticulación tan baja como sea posible. Por lo tanto, el punto de re-
15. blandecimiento de la composición del polvo deberá encontrarse en una gama relativamente extensa. Además, cuando se utilice un isocianato bloqueado como agente reticulante, es preferible que cuando se desbloquee el grupo isocianato, exista poca o ninguna formación de gases durante la operación de curado.
20. Para conseguir estas ventajas, puede considerarse que la invención de la entidad solicitante consiste en una composición de revestimiento, especialmente en una composición de revestimiento en polvo, que comprende una resina polimerizada que
25. tiene funcionalidad reactiva con isocianatos y un agente reticulante de poliisocianatos orgánicos que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado y por lo menos un grupo isocianato que ha sido reaccionado con un agente que, después del curado de la composición de revestimiento, constituye un agente plastificante interno para la resina, pero que, antes del
30. curado, es un agente plastificante externo para dicha resina.

Por lo tanto, otra característica de la invención está dirigida hacia un agente reticulante único que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado y por lo menos un grupo isocianato que ha sido reaccionado con un agente que, después del curado de la composición de revestimiento, es un agente plastificante interno para la resina, pero que, antes del curado, es un agente plastificante externo para dicha resina.

La presente invención está relacionada con una composición de revestimiento, preferiblemente con una composición de revestimiento en polvo, que puede aplicarse a un sustrato deseado sobre el cual, y tras el calentamiento, formará una película adherente dura. El polvo que se utiliza en el presente caso, es generalmente un polvo muy fino, con una gama de tamaños de partículas de 0,1 a 250 micras aproximadamente, con preferencia de 1 a 150 micras y más preferiblemente de 10 a 100 micras aproximadamente, teniendo preferiblemente un diámetro medio inferior a 35 micras. A pesar de que la invención está dirigida principalmente hacia una composición de revestimiento, la forma de realización preferida consiste en una composición de revestimiento en polvo, y de un modo intercambiable se utilizarán ambas formas de realización.

El sustrato sobre el cual se aplica el revestimiento, puede ser un metal no empujado, plástico, cristal y similares. Debe apreciarse que sobre superficies no conductoras, puede colocarse sobre las mismas un depósito conductor tal como de carbón o metal, antes de aplicar el revestimiento de la presente invención. Esto es particularmente cierto en el caso de que los polvos hallan de ser depositados electrostáticamente sobre un sustrato cargado. En el caso de que no se desee aplicar dicha capa conductora, sería posible calentar el

sustrato de modo que se puedan adherir al mismo las partículas. Se ha encontrado que pueden obtenerse calidades deseables de capa superior cuando se utiliza un sustrato metálico. Si bien el sustrato metálico puede iniciarse empleando las técnicas de limpieza normales, tal como mediante el empleo de un hidrocarburo clorado, álcali o similares, el polvo se puede aplicar directamente sobre el sustrato metálico sin necesidad de utilizar una composición de revestimiento a base de fosfato, normal, resistente a la corrosión. Sin embargo, y en ciertos casos, ha resultado ser deseable aplicar una composición de revestimiento a base de fosfatos, resistente a la corrosión, sobre el sustrato metálico, al objeto de obtener una resistencia a la corrosión duradera.

5.

10.

15.

20.

Genéricamente, un componente de la composición de revestimiento es una resina polimerizada que posee funcionalidad reactiva con isocianatos. En otras palabras, la resina está ya polimerizada pero tiene grupos funcionales pendientes, cuyos grupos pueden reaccionar con el grupo isocianato del agente reticulante. La reticulación deberá ocurrir durante el curado (normalmente por calentamiento) del revestimiento en polvo. Por el término "funcionalidad reactiva con isocianato" se quiere dar a entender que la composición posee un grupo reactivo que puede reaccionar con un grupo isocianato.

25.

30.

Ejemplos de resinas polimerizadas que tienen funcionalidad reactiva con isocianatos, son preferiblemente las resinas termoendurecibles si bien pueden emplearse también las resinas termoplásticas. Una resina polimerizada preferida es una que contiene grupos pendientes que poseen átomos de hidrógeno reemplazables, tales como aquellos hidrógenos que están presentes en un grupo hidroxilo, un grupo amino (amino

- primario o secundario) un grupo mercapto, un grupo amido y similares. Si bien la entidad solicitante no pretende ajustarse a ninguna teoría en particular, se cree que los átomos de hidrógeno se desplazarán desde los grupos antes mencionados al grupo isocianato no bloqueado durante el curado, o puede existir un intercambio de ésteres de reacción de adición carbonílica, con lo cual el grupo isocianato no es reformado sino que más bien se forma un intermediario. La resina polimerizada es con preferencia un polímero lineal. La resina puede ser un material etilénicamente insaturado y polimerizado, tales como materiales acrílicos, metacrílicos, vinílicos, poliésteres y similares. La resina polimerizada preferida es una en donde el monómero tiene la fórmula
5. $t \left[\text{R}^1 - \text{O} - (\text{O}) \text{C} - \text{A} - \text{C}(\text{O}) - \text{R} \right]_n$ en donde n y t son 0 ó 1 y n + t es de 1-2; A es alqueno o alquenoileno de 2 a 8 átomos de carbono o un sustituyente de los mismos, en donde el sustituyente puede ser cloro, carboxi o ciano; debe apreciarse que A puede ser de cadena recta o ramificada; y R y R¹, iguales o diferentes, pueden ser hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, alquilo hidroxisustituído con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono e incluso más preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido con grupos amino primarios o secundarios, teniendo el grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono; en donde el sustituyente en el grupo amino consiste en un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono; un grupo alquilo mercapto-sustituído de 1 a 6 átomos de carbono; un grupo alquilo mercapto-sustituído de 1 a 20 átomos
10. de carbono, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono; alquil-
15. -
20. -
25. -
30. -

tioalquileno de hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente hasta 8 átomos de carbono y un grupo de hasta 8 átomos de carbono que contiene un anillo oxirano, más preferiblemente, 3 átomos de carbono, tal como glicidilo.

5. De los anteriores monómeros, los más preferidos son aquellos en donde $n + t = 1$, especialmente los acrílicos, metacrílicos y similares.

10. De los monómeros anteriores, ejemplos adecuados de ácidos son los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, etacrílico, malóico, fumárico y similares; ejemplos adecuados de ésteres alquílicos son aquellos en donde el grupo alquilo es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo y similares; ejemplos adecuados de alquilos hidroxisustituídos

15. es hidroximetilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo, hidroxidecilo, hidroxidodecilo y similares; ejemplos adecuados de grupos aminoalquilo son aminometilo, aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, aminopentilo, aminohexilo, aminoheptilo, aminodecilo, aminododecilo,

20. en donde el grupo amino es un grupo amino primario o secundario y el sustituyente sobre el grupo amino es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono; ejemplos adecuados de grupos mercaptoalquilo son los grupos metilmercapto, etilmercapto, propilmercapto, butilmercapto,

25. pentilmercapto, hexilmercapto, octilmercapto, decilmercapto, dodecilmercapto y similares; de forma análoga, los grupos alcoxialquilo y alquiltioalquilo pueden ser metoximetilo, etoximetilo, etoxietilo, metiltiometilo, etiltioetilo y similares.

30. Debe apreciarse que si bien la resina polimerizada

5. puede ser un homopolímero, es más deseable utilizar una mezcla de monómeros para proporcionar diversas propiedades a la composición de revestimiento de la película, tal como resistencia mejorada al desmenuzamiento, resistencia al enyesado, adherencia, brillo, flexibilidad, durabilidad, dureza, flujo, resistencia al apelmazamiento y resistencia a los disolventes.

10. Una mezcla polimérica polimerizable, preferida, consiste en una que posee una cantidad principal de ésteres (R ó R^1 en la fórmula anterior es un grupo alquilo o alquilo sustituido en donde el sustituyente es no funcional o no reactivo) (aproximadamente 50 a 90 %); una cantidad menor (aproximadamente 0,1 a 5 %) de un ácido (R ó R^1 es hidrógeno), y una cantidad significativa (aproximadamente 5 a 25 %) de un grupo alquilo funcionalmente sustituido (R ó R^1 es un grupo alquilo que tiene un sustituyente que posee funcionalidad reactiva con isocianatos).

20. En adición, se pueden añadir a la mezcla, otros monómeros copolimerizables, que tienen un grupo etilénicamente insaturado, en cantidades menores (de 0,1 a 10 % aproximadamente, tal como vinilos alifáticos o aromáticos (por ejemplo, cloruro de vinilo, viniltolueno, estireno y similares).

25. Lo necesario para la resina polimerizada es que posea grupos pendientes de funcionalidad reactiva con isocianatos, tales como los indicados anteriormente.

La reacción de polimerización de los monómeros antes citados utiliza la técnica de polimerización convencional utilizando catalizadores, promotores y similares. Un proceso preferido consiste en la polimerización en solución en diversos disolventes orgánicos.

30. Puesto que la composición ha de ser utilizada pre-

5. feriblemente como una composición de revestimiento en polvo, la temperatura para el curado deberá ser tan baja como sea posible. Por lo tanto, es preferible que el peso molecular de la resina polimerizada sea relativamente pequeña, tal como de 10.000 a 75.000 aproximadamente, con una desviación del promedio en número tan pequeña como sea posible. En otras palabras, para obtener dicho curado, la gama de peso molecular para un copolímero dado deberá ser tan estrecha como sea posible, encontrándose aún dentro de la gama anterior.

10. Puede indicarse que la resina de bajo peso molecular está destinada a conseguir el flujo deseado, apariencia de película, menos apariencia de "piel de naranja" y similares. Una estrecha distribución del peso molecular permite una elevada temperatura de apelmazamiento para el polvo, un mejor flujo, una mejor apariencia de brillo y una mejor compatibilidad con los otros componentes de la composición en polvo.

15. El agente reticulante que se utiliza como un componente de la composición de revestimiento en polvo es un agente reticulante de isocianato orgánico, polifuncional, en donde por lo menos un grupo isocianato es un grupo isocianato bloqueado y en donde por lo menos un grupo isocianato ha sido reaccionado con un agente que, después del curado de la composición de revestimiento, es un agente plastificante interno para la resina pero que, antes del curado, es un agente plastificante externo para dicha resina. Por el término "agente plastificante externo" se quiere dar a entender que un material que es una entidad química separada o una porción de otra entidad química que imparte un efecto plastificante a la resina, es decir imparte flexibilidad, capacidad de traba-

jo y capacidad de flujo y que, después del curado, el agente es químicamente enlazado a la resina polimerizada. Por el término "agente de plastificación externo" se quiere dar a entender un material que es una entidad química separada o una porción de otra entidad química que imparte un efecto plastificante a la resina, es decir imparte flexibilidad, capacidad de trabajo y capacidad de flujo, y que no es químicamente enlazado a la resina polimerizada. La ventaja distintiva de utilizar un isocianato bloqueado consiste en que, durante el curado de la composición de revestimiento en polvo, el grupo isocianato llegará a desbloquearse y el grupo isocianato puede reaccionar con los grupos funcionales reactivos con isocianatos que están pendientes de la resina polimerizada.

Por el término "isocianato bloqueado" se quiere dar a entender un grupo isocianato que ha sido reaccionado con un agente bloqueante, cuyo producto de reacción es estable a temperatura ambiente y presión también ambiente y estable hasta unos 50°C, durante ciertos periodos de tiempos, y que es compatible con la resina polimerizada que tiene funcionalidad reactiva con isocianato. Durante el curado de la composición de revestimiento en polvo, el isocianato bloqueado llega a desbloquearse durante el calentamiento, tal como a 125-200°C aproximadamente, cuyos grupos isocianatos desbloqueados son entonces reactivos con los grupos funcionales reactivos con isocianato, pendientes, en la resina polimerizada.

En la preparación del agente reticulante de isocianato, se utiliza un isocianato orgánico polifuncional. Se puede utilizar cualquiera de los materiales isocianatos polifuncionales, tales como los alquil y cicloalquil-isocianatos, con-

5. teniendo preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, tales como etilendiisocianato, propilendiisocianato, butilendiisocianato, hexilendiisocianato, ciclohexilendiisocianato, isoforondiisocianato y similares; diisocianatos aromáticos tales como fenilendiisocianato, toluendiisocianato, tales como el 2,4 y 3,6-toluendiisocianato, bifenilendiisocianato en donde el anillo fenilo puede estar sustituido con grupos hidroxilo, alquilo, alcoxi y similares, y en donde los grupos alquilo contienen hasta 4 átomos de carbono. Otros isocianatos que
10. pueden ser utilizados, son:
- polimetilfenilpoliisocianato;
 - polifenilpoliisocianato;
 - Desmodur-N (marca registrada de Bayer para materiales de poliisocianatos);
 - Hylene W (marca registrada de Du Pont para materiales de poliisocianato, tales como, metilen-bis-4-fenilisocianato);
 - 15. metilene-bis-(ciclohexilisocianato);
 - etilene-bis-(ciclohexilisocianato);
 - N (CH₂CH₂CH₂NCO)₃;
 - S (CH₂CH₂CH₂NCO)₂;
 - 20. O (CH₂CH₂CH₂NCO)₂;
 - 2,5-diisocianato-1,3,4, - oxadiazol;
 - (CH₃)₂ Si- (isocianatociclohexilo);
 - Bis - (4-isocianatociclohexileter);
 - Bis - (4-isocianatociclohexilsulfona);
 - 25. Bis - (4-isocianatociclohexilsulfuro).

Para obtener una lista adecuada de isocianatos, puede hacerse referencia a la patente USA No. 3.217.463, la cual se incorpora aquí con fines de referencia.

30. Al objeto de impartir tanto los efectos plastificantes externos como los internos, con preferencia el agente se

- hace reaccionar con un grupo isocianato del poliisocianato. Agentes reactivos con isocianato adecuados, son: glicoles alifáticos saturados o alcanos o cicloalcanos polihídricos, tales como butilenglicol, 1,6 dihidroxi octano; 1,7 -dihidroxi octano; 1,10-dihidroxi decano; 1,12-dihidroxi dodecano; 2,2,2-trimetilolpentano; pentaeritritol; 1,3,5, -trihidroxi pentano; 2,4,6,-trihidroxi hexano; neopentilglicol (2,2 -dimetil-1,3-dihidroxi propano); 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; 1,4 ciclohexanodimetanol; y similares; polioxialquilenglicol en donde el alquileo tiene de 2 a 4 átomos de carbono, tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxibutilenglicol, de un peso molecular de hasta 500; materiales polihídricos que tienen el enlace recurrente $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_n$ en donde n oscila de 1 a 10; compuestos pomamínicos, tales como 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminododecano; puede apreciarse que los compuestos amino deberán ser aminas primarias o secundarias que tengan por lo menos un hidrógeno reactivo; en el nitrógeno puede estar enlazado un sustituyente, el cual puede ser un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos adecuados de compuestos mercapto son:

1,4-dimercaptopentano; 1,6-dimercaptohexano; 1,8-dimercaptooctano; 1,10-dimercaptodecano; 1,12-dimercaptododecano.

- Ejemplos adecuados de compuestos amido que pueden ser utilizados, son: 1,4-diamidobutano; 1,6-diamidohexano; 1,8-diamidooctano; 1,10-diamidodecano; 1,12-diamidododecano. Debe apreciarse que un hidrógeno enlazado al grupo amido puede ser reemplazado por un grupo alquilo o hidroxialquilo, teniendo con ello por lo menos un hidrógeno reemplazable que puede ser reaccionado del grupo amido.

- El grupo isocianato puede ser "bloqueado", para lo cual el grupo isocianato se hace reaccionar con un material que ulteriormente, y bajo la aplicación de calor, se descompondrá pudiendo entrar entonces en reacción con el grupo funcional pendiente del monómero polimerizado, tal como con un grupo hidroxilo, para dar un uretano, o con un grupo amino para dar una urea, o con un grupo amido para dar un grupo de la estructura: $-N(H)C(O)-N-C(O)-$. En las patentes USA No. 2.982.754 y 3.499.852, que se incorporan aquí con fines de referencia, se puede encontrar una lista adecuada de agentes bloqueantes. Algunos de los agentes bloqueantes que pueden ser empleados son los fenoles, alcoholes, caprolactama, alcoximas o cetoximas. Preferiblemente, el agente bloqueante es una cetoxima. Cetoximas adecuadas son las descritas en la Patente USA No. 3.583.943 la cual se incorpora aquí con fines de referencia. Las cetoximas preferidas son las dialquilcetoximas, tales como dimetilcetoxima, metiletilcetoxima, metilisobutilcetoxima, diisobutilcetoxima y similares.
5. 10. 15.

- En la preparación del agente reticulante, se hace reaccionar por lo menos uno de los grupos isocianato del isocianato polifuncional con un compuesto reactivo con isocianatos, que inducirá a impartirá los efectos deseables durante la etapa de curado y después del curado. El empleo de un agente bloqueante facilita la etapa de curado rápido del presente polvo.
20. 25.

- Debe apreciarse que puede utilizarse cualquier agente plastificante que tenga un hidrógeno reemplazable de un grupo funcional, a condición de que el grupo funcional sea reactivo con uno de los grupos isocianato del material isocianato orgánico polifuncional. Es preferible que el agente
- 30.

plastificante tenga dos grupos funcionales y posiblemente tres grupos funcionales, que puedan reaccionar con el poliisocianato.

5. La preparación de agente reticulante, ocurre según las siguientes ecuaciones:



10. en donde X contiene un grupo isocianato bloqueado y por lo menos un grupo isocianato sin reaccionar; e Y contiene el grupo isocianato bloqueado y un grupo resultante de la reacción con el agente plastificante.

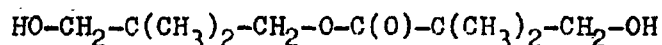
15. Como puede observarse, el agente plastificante es un material polifuncional reactivo con el grupo isocianato del isocianato polifuncional. El agente plastificante preferido que puede ser utilizado consiste en uno que contiene por lo menos cuatro átomos de carbono, en donde los grupos funcionales tienen reactividad con isocianato y están separados por al menos un átomo de carbono. Preferiblemente, el agente plastificante tiene como mínimo de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

20. Agentes plastificantes polifuncionales adecuados son aquellos que pueden contener cualquiera de los siguientes grupos, o bien una mezcla de los mismos: hidroxilo, mercapto, amido, amino y similares. Debe apreciarse que los grupos funcionales que están presentes sobre el agente plastificante, pueden encontrarse mezclados, es decir, pueden contener grupos hidroxilo y amino, o hidroxilo y mercapto o ambos hidroxilo y similares. Preferiblemente, los grupos funcionales son ambos grupos hidroxilo. Para obtener una lista de agentes deseables, véase los agentes reactivos con isocianato antes

25.

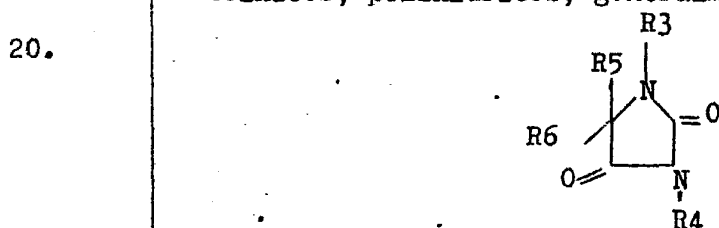
30.

5. mencionados. El agente plastificante puede ser, por sí mismo, el producto de reacción de varias reacciones orgánicas, tal como el éster resultante de la reacción de un material polihidroxílico y un ácido, su anhídrido o un ácido dibásico. Los materiales polihídricos adecuados ya han sido descritos anteriormente. Los ácidos, ácidos dibásicos y sus anhídridos, adecuados, pueden tener hasta 12 átomos de carbono, tales como los ácidos oxálico, malónico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico. Un éster preferido es el resultante de la reacción de neopentilglicol y ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-3-propiónico, que tiene la estructura:



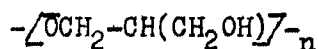
10. La propiedad principal del agente plastificante consiste en que proporciona el efecto plastificante deseado en el agente reticulante, durante la etapa de curado y después curar la película.

15. Otros materiales polihídricos adecuados que pueden reaccionar con un poliisocianato, son los materiales hidantoinicos, polihídricos, generalmente de la estructura



25. en donde R⁵ y R⁶, iguales o diferentes, pueden ser hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo y similares. R³ y R⁴, iguales o diferentes, pueden ser hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono, polioxialquileno de 2 a 4 átomos de carbono por grupo alquileno

30. con un grupo hidroxilo terminal; unidades recurrentes de fórmula



5. en donde n oscila entre 1 y 10 y similares. Debe apreciarse que los materiales hidantoinicos deben contener por lo menos dos grupos hidroxilo. Normalmente, éstos compuestos se preparan por reacción de dimetilhidantoína (R^5 y R^6 son metilo y R^3 y R^4 son hidrógeno) con el material inductor de grupos hidroxilo adecuado tal como, epiclorhidrina, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y similares. El producto de reacción de epiclorhidrina puede necesitar la hidrólisis para separar los grupos cloro. En general los derivados "hidantoinicos polihídricos" pueden contener la estructura anular básica de 5 miembros anteriormente indicada (independientemente de los sustituyentes R^3 - con al menos dos grupos hidroxilo en la molécula).
- 10.
- 15.

Igualmente, se ha determinado que puede utilizarse un derivado de bis-hidantoína, es decir el derivado hidroxilo adecuado de metilen-bis-hidantoína sustituida.

20. La hidantoína preferida es aquella en donde R_5 y R_6 son ambos metilo y R_3 y R_4 son ambos $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Otra hidantoína preferida es aquella en donde R_5 y R_6 son ambos metilo y R_3 y R_4 son ambos $-\text{CH}_2\text{OH}$.

25. A continuación se describe la secuencia de reacción que constituye la forma de realización preferida, en donde X y X^1 son mitades orgánicas y G es el residuo del agente bloqueante. Se describe la forma de realización de la plastificación más preferida, un diol:

- 30.
1. $\text{OCN-X-NCO} + \text{H-G} \longrightarrow$
 OCN-X-NHC (O) -G
 2. $2 \text{OCN-X-NHC (O) -G} + \text{HO-X}^1\text{-OH} \longrightarrow$
 $\text{X}^1 \left[\text{-O-(O) C-NH-X-NHC (O) -G} \right]_2$

Esta secuencia se prefiere debido a las variaciones sustanciales de reactividad de los grupos -NCO del poliisocianato. A causa de que la composición en polvo final deberá tener un rápido curado, el agente bloqueante se liberará a la temperatura apropiada, con preferencia por encima de 121°C. Puesto que el primer grupo -NCO reaccionado del reactante isocianato polifuncional es el más reactivo y se encuentra ahora sin bloquear (121°C), puede reticularse rápidamente con los grupos reactivos con isocianato pendientes de la resina polimerizada, proporcionando con ello un curado rápido.

Otra ventaja distintiva del agente reticulante de la presente invención es que resulta muy estable debido al isocianato bloqueado, especialmente cuando se expone a la atmósfera. Esto es particularmente importante para una composición de revestimiento en polvo ya que se mejora su vida en almacenamiento y el polvo no se apelmazará durante su manipulación.

El agente reticulante y resina polimerizada que se preparan de acuerdo con los procedimientos anteriores, pueden utilizarse como una base de pintura para su aplicación sobre un sustrato apropiado, después de la dilución adecuada con un disolvente orgánico. Sin embargo, en adición, la pintura (disolvente más formador de película, es decir resina polimerizada + agente reticulante) se puede utilizar en la preparación de partículas de pintura en polvo según el proceso descrito en la Patente USA No. 3.737.401, Method of Making Powder Paint., la cual se incorpora aquí con fines de referencia.

El método preferido de producir partículas en polvo de la presente invención, consiste en preparar las partículas

por el proceso de precipitación de la Patente USA No.

5. 3.737.401. En este proceso, se forman gotitas finamente divididas de formador de películas más disolvente orgánico para el formador de película. Cuando la pintura líquida se pone en contacto con un segundo disolvente, que sea un no disolvente para el formador de película por el que sea mutuamente disolvente (parcialmente miscible) con el primer disolvente, se forman las gotitas. Las partículas en polvo se precipitan cuando se retira el primer disolvente de las gotitas por dilución de las mismas durante el contacto con un disolvente en el cual es miscible el primer disolvente. Un par preferido de disolventes consiste en un disolvente orgánico (una cetona) para el formador de película y agua. En relación con la preparación de partículas en polvo, se puede recurrir a la solicitud USA No. de serie 460.109 presentada el 11 de abril de 15. 1.974, la cual se incorpora en esta memoria con fines de referencia.

20. Se pueden añadir otros componentes al líquido antes de formar las partículas en polvo, tales como pigmentos, cargas, tintes orgánicos y lacas, agentes plastificantes y agentes controladores del flujo, catalizadores para acelerar la velocidad de curado, agentes antiestáticos y similares. Un agente plastificante adicional preferido, que se puede mezclar con los agentes reticulantes, consiste en un éster resultante de la reacción de un triol alifático saturado que tiene hasta 25. 12 átomos de carbono (aproximadamente 2 partes en peso) con un ácido graso monobásico de cadena larga (que tiene por lo menos 5 átomos de carbono -aproximadamente 2 partes en peso), cuyo producto de reacción se hace reaccionar luego con un ácido 30. o anhídrido dibásico, aromático o alifático saturado,

La composición en polvo también puede ser descrita en función de la relación de diversos grupos reactivos:

5. A. resina polimerizada 0.7 - 1.5 grupos reactivos con isocianato
 B. agente reticulante 0.8 - 1.5 grupos isocianato
 C. agente plastificante
 (antes de la reacción
 con agente reticulante) 0.8 - 1.1 grupos isocianato reactivos

El total de B + C deberá tener grupos NCO en exceso al objeto de que sea reactivo con la resina polimerizada.

10. Una vez descrita la invención más arriba, a continuación se muestran otras formas de realización de la invención. Todas las temperaturas se expresan en grados centígrados y los porcentajes en peso a menos que se especifique lo contrario.

15. EJEMPLO 1

- Se prepara una formulación de resina acrílica añadiendo, a un disolvente orgánico cetónico, una parte de ácido acrílico, una parte de acrilato de etilhexilo, 6 partes de metacrilato de etilhexilo, 20 partes de metacrilato de etilo, 5 partes de metacrilato de hidroxipropilo, y la solución se polimeriza con un catalizador azo a unos 80°C.

20. El agente reticulante se prepara añadiendo, a un disolvente orgánico cetónico, una parte de diisocianato de isoforona, una parte e metiletiloxima, hasta que la reacción se ha completado. A continuación, se añaden 0,5 partes de 1,6-hexanodiol hasta completarse la reacción. Para completar la reacción se añade óxido de dibutilestaño.

25. Se prepara entonces una solución que posee una relación 2:1 de resina acrílica polimerizada a agente reticulante. Se añaden pigmentos de carbón en una proporción de una parte de pigmento por 25 partes de resina acrílica y las partícu-
- 30.

las en polvo se producen según la patente USA No. 3.737.401 por agitación de la solución formadora de película y ulterior adición de la misma a una mezcla de agua líquida y cetona, en cuyo momento comienza a presentarse la formación de gotitas.

5. A continuación, la solución se añade a cantidades adicionales sustanciales de agua para efectuar la precipitación del polvo por dilución de la cetona de las gotitas. El polvo se separa luego del líquido por filtración, se lava y se seca.

10. Las partículas tienen diámetros que oscilan entre 5 y 50 micras.

Como sustrato se utiliza un panel de acero limpio sobre el cual se pulverizan electrostáticamente las partículas. La película se cura para formar un acabado adherente, duro y de alto brillo, sometiendo el panel a cocción a unos 163°C.

15. EJEMPLO 2

20. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se utiliza isocianato en exceso (exceso del 50%) en la preparación del agente reticulante. Antes de la precipitación del medio agitado, se añade otro agente plastificante (0,1 partes por parte de resina acrílica). El segundo agente plastificante es el producto de reacción de trimetilolpropano (2 partes), ácido ne-
25. largónico (2 partes) y anhídrido ftálico (1 parte). El polvo se forma del mismo modo que en el ejemplo 1. Las partículas de polvo se pulverizan electrostáticamente sobre un panel de acero y se curan entonces sometiendo el panel a calor a una temperatura de 163°C aproximadamente. La película es dura y adherente y puede caracterizarse por tener una calidad de capa superior de elevado brillo.

30. EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento del ejemplo 2, excepto que

antes de la precipitación se añade caprillactonadiol (una parte por 10 partes de resina acrílica). Se obtienen películas equivalentes sobre acero.

EJEMPLO 4

5. Se utiliza el procedimiento del ejemplo 1 en la preparación de la resina y del polvo a excepción de que se utiliza la siguiente formulación para preparar el agente reticulante.

	<u>Material</u>	<u>Equivalentes</u>
10.	diisocianato de isoforona	7.6
	HO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O -C(O)	2.0
	HO CH ₂ - (CH ₃) ₂ \ -C	
	trimetilolpropano	2.0
	metilisobutilcetoxima	3.64

15. Las películas producidas según este ejemplo son sustancialmente equivalentes a las obtenidas en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

20. Se emplea el procedimiento del ejemplo 1 para preparar la resina y el polvo, a excepción de que se utiliza la siguiente formulación en la preparación del agente reticulante.

	<u>Material</u>	<u>Equivalentes</u>
25.	diisocianato de isoforona	5.0
	1,3 - (2-hidroxietyl) - 5,5 - dimetilhidantoina	2.5
	metilisobutilcetoxima	2.5

Las películas producidas según este ejemplo son superiores a las obtenidas en el ejemplo 1.

NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

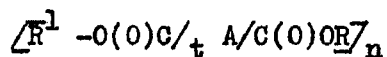
- constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Norteamérica, bajo las fechas y números siguientes:
5. 481.884 de 21 de junio de 1.974 y C.I.P. 496.066 de 9 de agosto de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
10. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS DE REVESTIMIENTO EN POLVO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones poliméricas de revestimiento en polvo, que comprende una resina polimerizada que tiene funcionalidad reactiva con isocianato y un agente reticulante de poliisocianato orgánico que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado y por lo menos un grupo isocianato que ha sido reaccionado con un agente que, después del curado de la composición de revestimiento,
20. es un agente plastificante interno para la resina, pero que, antes del curado, es un agente plastificante externo para la resina, caracterizado porque el poliisocianato se hace reaccionar primero con el agente bloqueante y el producto de esta reacción se hace reaccionar con el agente plastificante.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora un disolvente orgánico para la composición.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la funcionalidad reactiva con isocianato de la resina polimerizada se elige del grupo consistente en hi-

droxi, amino primario, amino secundario, mercapto, un amido mono-N-sustituido y amido insustituido.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina polimerizada se elige del grupo consiste en acrílicas, metacrílicas, vinílicas, poliésteres y epóxidos.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina polimerizada se elige del grupo consistente en resinas acrílicas y metacrílicas.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina polimerizada se forma a partir de un monómero polimerizable de fórmula:



15. en donde n y t son 0 y 1 y n + t es 1 - 2: A es alqueno, alqueno, o alqueno o alqueno sustituidos, en donde el sustituyente puede ser cloro, carboxi o ciano; y R y R¹, iguales o diferentes, se eligen independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, hidroxialquilo sustituido de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo alquilo sustituido con grupos amino primario o secundario, de 1 a 20 átomos de carbono.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque t es 0 y A es alqueno o alqueno sustituido.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R es hidroxialquilo de hasta 20 átomos de carbono.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, carac-

terizado porque R tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R es alquilo amino-sustituido de hasta 20 átomos de carbono.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque R tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

12.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R es alquilo mercapto-sustituido de hasta 20 átomos de carbono.

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reticulante, antes de la reacción con el agente bloqueante y agente plastificante, es un diisocianato.

15. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos isocianato del poliisocianato varían en cuanto a su reactividad.

20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente plastificante, antes de la reacción con el isocianato, contiene un grupo elegido independientemente del grupo consistente en hidroxilo, mercapto, amino primario, amino secundario, amido insustituido y amido mono-N-sustituido.

25. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente plastificante es un alcano conteniendo grupos hidroxilo.

17.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente plastificante es un éster formado por reacción de un compuesto carboxílico orgánico y un compuesto orgánico polihídrico saturado.

30. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

5. terizado porque se incorpora además una cantidad plastificante eficaz de un segundo agente plastificante interno que tiene grupos hidroxilo en exceso, siendo el citado segundo agente plastificante interno el producto de reacción de un compuesto orgánico saturado que tiene por lo menos tres grupos hidroxilo, un ácido graso que tiene por lo menos cinco átomos de carbono y un ácido o anhídrido dibásico aromático o alifático saturado.
10. 19.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la resina polimerizada se forma a partir de una mezcla de por lo menos dos monómeros; siendo el primero de ellos un éster en donde R es un grupo alquilo de 2 a 8 átomos de carbono y siendo el segundo monómero un éster en donde R se elige del grupo consistente en hidroxialquilo, alquilo aminoprimario-sustituído y alquilo amino secundario-sustituído, en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 8 átomos de carbono.
15. 20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente plastificante, antes de la reacción con el compuesto poliisocianato, es una hidantoina polihídrica.
20. 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente bloqueante es una oxima.
25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la oxima es una dialquilcetoxima, en donde cada grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono.
30. 23.- Procedimiento para la obtención de composiciones poliméricas de revestimiento en polvo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

7 AGO. 1975

MADRID,

GROW CHEMICAL CORP.,

Por el Firmado: J. Guerra Diaz

Jesús Guerra