



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	445330	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		19 FEB 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 2507786.5	22.2.1975.	ALEMANIA.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D; C09D	

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para el revestimiento de tubos metálicos".

71 SOLICITANTE (S)
VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad alemana).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
466 GELSENKIRCHEN-SCHOLVEN (ALEMANIA FEDERAL) Pavikerstr. 30.

72 INVENTOR (ES)
1. Felix SCHOLDE. 2. Johann OBENDORF. 3. Günter DORMANN. (Todos de nacionalidad alemana).

73 TITULAR (ES)
VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad alemana).

74 REPRESENTANTE
D. Carlos ROEB UNGEHEUER.

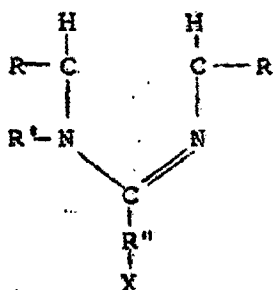
1 Es conocido que puede evitarse la oxidación de su-
perficies de acero, porque pueden aplicarse alquilimidazoli-
nas con menos de 20 átomos de carbono, disueltas en un disol-
vente orgánico sobre la superficie del acero después del últi-
5 mo paso del material laminado a través del tren de laminación
continuamente con formación de capa. Las superficies de acero
preparadas de este modo, pueden emplearse como bases para -
aplicaciones de pintura y plaeados.

10 Se conoce además que pueden revestirse superficies
de metal con material plástico. Para la consecución de buenas
adherencias, sin embargo, es necesario proveer las superfi- -
cies del metal, primeramente de un medio imprimador o someter
las mismas a un tratamiento químico especial. La imprimación,
respectivamente el tratamiento químico de superficies metáli-
15 cas, representa así una etapa de procedimiento adicional, si
se quieren revestir superficies metálicas con materiales plás-
ticos para mejorar las propiedades de resistencia a la corro-
sión.

20 Por lo tanto, existía el problema de proveer, en un
procedimiento de una sola etapa, especialmente superficies de
metal, es decir aquellas de tubos metálicos, de un revesti- -
miento de material plástico de buena adherencia.

25 Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que puede
resolverse este problema, si se ejecuta el procedimiento para
el revestimiento de tubos metálicos con una capa protectora -
duroplástica por aplicación de lacas en polvo de amidinas cí-
clicas y compuestos de 1,2-epóxido con más de un grupo 1,2- -
epóxido en la molécula, así como con aditivos usuales y endu-

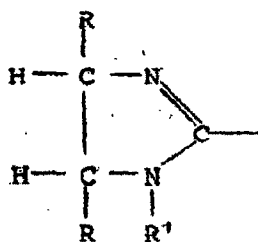
1 recimiento de la capa de polvo a temperatura aumentada, de
tal modo, que se aplica electrostáticamente la laca en polvo
sobre los tubos metálicos, calentados a 200-300°C, y se ejecu
ta el endurecimiento del revestimiento por la capacidad térmica
5 de los tubos sin aportación de ulterior energía térmica y
porque se utilizan, como amidinas cíclicas, derivados de imi
dazolina de la fórmula general



10

15

en que R es hidrógeno, un resto de alquilo o de arilo, R' es
un resto de cicloalquilo, de heterocicloalquilo o un resto-R,
siendo R'' un resto de alquileno o de arileno alquil sustitui
do o aril sustituido, y siendo X hidrógeno o un resto



20

25

Y poseyendo los compuestos de 1,2-epóxido un punto inferior
de fusión de >60°C

30

Para el revestimiento de tubos metálicos, especial
mente de tuberías de conducción de acero, con sistemas de pol
vo termoendurecibles, se aprovecha la temperatura dada a los
tubos en el proceso de fabricación en la zona de enfriamien
to de 300-200°C, en casos especiales de 270-240°C para el en

1 durecimiento de las capas de laca en polvo.

La aplicación de las partículas de polvo puede efectuarse con los métodos usuales de la carga electrostática, de la fuerza air-static, pero también exclusivamente con fuerza neumática. A consecuencia del calor existente, comienza el proceso de fusión de los aglutinantes inmediatamente después de la incidencia sobre la chapa de acero, por lo que se pone en marcha la reacción de reticulación.

Para muchos casos de revestimiento exterior se exigen tiempos de reacción muy breves. En el curso de la producción hay disponible entre la aplicación del polvo y la subsiguiente sollicitación mecánica del revestimiento endurecido, por herramientas agarradoras y dispositivos elevadores o de rodillos, menos de un minuto de tiempo de permanencia. Este plazo de tiempo tiene que ser suficiente para la total reticulación del revestimiento de polvo.

Al final de este breve tiempo de endurecimiento se efectúa, para el más rápido enfriamiento de los tubos revestidos, el tratamiento directo con agua fría.

La ventaja especial del presente invento consiste en que este limitado plazo de tiempo ha sido reducido con simultánea mejora de las propiedades de la película. Como se trata de la aplicación de un sistema de una capa, se exigen espesores de capa de por lo menos 300 μ .m. que según el estado de la técnica actual no siempre pueden alcanzarse sin que se produzcan trastornos de superficie o fenómenos de corrimiento.

Para la fabricación de las mezclas de partículas finas, que deben encontrar empleo como lacas de polvo, son ade-

1 cuadros compuestos de 1,2-epóxido por lo menos con un grupo de
1,2-epóxido en la molécula y un punto de fusión inicial infe-
rior de $>60^{\circ}\text{C}$. Los compuestos que corresponden a estas carac-
terísticas son en primer lugar compuestos de poliepóxido, que
5 son sólidos a 60°C y por debajo de esta temperatura, clasifi-
cándose entre éstos, los compuestos de valor molecular supe-
rior (así llamadas resina sólidas) y aquellos que, a conse-
cuencia de su constitución simétrica, respectivamente de la -
magnitud de los sistemas de carbono enlazados con el grupo de
10 1,2 epóxido, son sólidos y, por otra parte, aquellos que han
sido obtenidos por reacción de compuestos líquidos de 1,2-epó-
xido con más de un grupo epóxido de molécula con aminas prima-
rias o secundarias, en tal cantidad que el aducto contenga -
15 por lo menos como promedio todavía un grupo de 1,2-epóxido -
por molécula, (así llamados endurecedores de aducto.

Los compuestos de 1,2-epóxido pueden ser saturados,
así como insaturados, así como alifáticos, cicloalifáticos, -
aromáticos y heterocíclicos. Además pueden contener aquellos
sustituyentes que en las condiciones de mezcla o reacción no
20 ocasionen reacciones secundarias molestas. Por ejemplo, no -
ocasionan reacciones secundarias, los sutituyentes de alquilo
o de arilo, grupos hidroxilo, agrupaciones de éter y semejan-
tes. Los compuestos adecuados pertenecen a las siguiente cla-
ses de materiales: epóxidos de hidrocarburos una o varias ve-
25 ces insaturados, epóxidos conteniendo halógenos, epoxiéteres
de alcoholes simples o múltiples y fenoles, epoxiésteres de -
ácidos monobásicos o polibásicos, así como epóxidos contien-
do N.

1 Estos son, por ejemplo, los poliglicidilpoliéteres
polímeros sólidos del 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, que se
obtienen, por ejemplo, por reacción de 2,2-bis(4-hidroxifenol)
-propano con epiclorhidrina en relaciones molares de 1:1,9 a
5 1,2 (en presencia de un hidróxido de álcali en medio acuoso).
También pueden obtenerse poliepóxidos polímeros de este tipo
por reacción de un poliglicidiléter del 2,2-bis(4-hidroxife--
nil)-propano con menos de la cantidad equimolecular de fenol
bivalente, preferentemente en presencia de un catalizador, co
10 mo una amina terciaria, una fosfina terciaria o una sal cua--
ternaria de fosfonio. El poliepóxido puede ser también un po-
liéster sólido epoxidizado, que se obtiene, por ejemplo, por
reacción de un alcohol polivalente y/o un ácido carboxílico -
polibásico, respectivamente su anhídrido, con un poliepóxido
15 de bajo valor molecular. Son ejemplos para tales poliepóxidos
con bajo peso molecular, el diglicidil-éter líquido del 2,2-
bis-(4-hidroxifenil)-propano, diglicidilftalato, diglicidilhe
xahidroftalato, diglicidilmaleato y el 3,4-epoxiciclohexilmeti
léster de ácido 3,4-epoxiciclohexancarboxílico.

20 Pueden utilizarse también mezclas de poliepóxidos -
sólidos, por ejemplo, una mezcla de un poliepóxido, cuyo punto
de fusión esté situado entre 120 y 160°C y un poliepóxido con
un punto de fusión entre 60 y 80°C (el punto de fusión se de-
termina según el método de mercurio de Durrans). Las mezclas
25 adecuadas contienen entre 30 y 50% de peso de un poliglicidi-
léter sólidos de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano con un peso
equivalente de epoxi entre 1.650 y 2.050 y un punto de fusión
de 120 a 160°C y entre 50 y 70% de peso de un poliglicidilpoli

1 ter sólidos de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano con un peso -
equivalente epoxi entre 450 y 525 y un punto de fusión de 60
a 80°C.

5 Si aparece deseable una elevada funcionalidad epoxi,
entonces es un poliepóxido preferido el poliglicideter del 1,
1,2,2-tetra-(4-hidroxifenil)-etano.

También pueden emplearse para este objeto los poli-
butadienos epoxidizados.

10 Como ya se ha mencionado anteriormente, son adecua-
dos para la ejecución del procedimiento, según el invento, al
lado de las así llamadas resinas sólidas, también endurecedo-
res de aducto. Tales endurecedores de aducto sólidos pueden -
prepararse, por ejemplo, a partir de poliepóxidos líquidos de
15 hidrocarburos polisaturados, como vinilciclohexeno, dicitclo-
pentadieno y análogos, epoxiéteres de alcoholes povilantes y
fenoles, etc. y diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromá-
ticas. Es condición previa para la adecuación de tal aducto,
que también aquí el punto de fusión inicial inferior esté si-
tuado por encima de 60°C.

20 Pueden emplearse en el procedimiento según el inven-
to, lo mismo que los compuestos puros de epóxido, también sus
mezclas, por ejemplo, aquellas de mono- y poliepóxidos.

25 Son derivados adecuados de imidazolina en el senti-
do del presente invento: 2-metilimidazolina, 2,4-dimetilimida-
zolina, 2-etil-imidazolina, 2-etil-4-metilimidazolina, 2-ben-
cil-imidazolina, 2-fenil-imidazolina, 2-fenil-4-metil-imidazo-
lina, 2-(o-tolil)-imidazolina, 2-(p-tolil)-imidazolina, 1,4-
tetrametilen-bis-imidazolina, 1,1,3-trimetil-1,4-tetrametilen

1 bis-imidazolina, 1,3,3-trimetil-1,4-tetrametilen-bis-imidazo
lina, 1,1,3-trimetil-1,4-tetrametilen-bis-4-metilimidazolina,
1,3,3-trimetil-1,4-tetrametilen-bis-4-metilimidazolina, 2-(m-
5 piridil)-imidazolina, 2-(p-piridil)-imidazolina, 1,2-fenilen-
bis-imidazolina, 1,3-fenilen-bis-imidazolina, 1,4-fenilen-bis
-imidazolina, 1,4-fenilen-bis-4-metilimidazolina y muchos más
También pueden emplearse mezclas de estos derivados de imida-
zolina, según el invento. Se prefieren de estos grupos de las
10 imidazolinas especialmente la 1,4-tetrametilen-bis-imidazoli-
na y la 2-fenil-imidazolina. Estos compuestos se emplean como
únicos endurecedores, respectivamente reticuladores para los
compuestos de 1,2-epóxido.

15 Los derivados de imidazolina arriba descritos, se -
emplean en aquellas cantidades que den por resultado 3-10% de
peso, preferentemente 4-8% de peso referido a la cantidad de
compuestos de 1,2-epóxido.

20 Para mejorar las propiedades de corrimiento de las
lacas, durante la preparación se añaden así llamados medios de
corrimiento. En estos medios puede tratarse de compuestos quí-
micos, respectivamente de sus mezclas de tipo químico muy di-
ferenciado, por ejemplo, compuestos polímeros o monómeros, -
acetales, como polivinilformal, polivinilacetal, polivinilbu-
tiral, polivinilacetobutiral, respectivamente di-2-etilhexil-
25 i-butiraldehid-acetal, di-2-etilhexil-n-butir-aldehid-acetal,
di-2-etilhexanol-acetal, di-n-butir-2-etil-hexanol-acetal,
di-i-butir-2-etilhexanol-acetal, di-2-etil-hexil-acetaldehid-
acetal y análogos, éteres, como los polietilenglicoles y poli-
propilenglicoles polímeros, polimerizados mixtos de n-butila-
30 crilato y vinilisobutiléter, resinas de condensación de ceto-

1 na-aldehído, resinas sólidas de silicona, o también mezclas de
jabones de zinc, de ácidos grasos y de ácidos carboxílicos arc
máticos y semejantes. También se ofrecen en el mercado para es
te objeto, productos como Modaflow, cuyo carácter químico es -
5 desconocido para los consumidores y de los que meramente se sa
be que se trata de un líquido eficaz complejo, polímero. Tales
medios de corrimiento, pueden estar contenidos en los produc-
tos iniciales en cantidades de 0,2-0,5% de peso, referido a la
cantidad total de la laca en polvo.

10 Los otros componentes usuales de la mezcla de laca -
en polvo, como pigmentos, colorantes, materiales de relleno y
análogos, pueden fluctuar dentro de un más amplio alcance refe
rido a la cantidad de compuestos de 1,2-epóxido y endurecedor.
También puede regirse según las exigencias impuestas a la cali
15 dad de los revestimientos.

Antes de su utilización se mezclan íntimamente los -
componentes de la laca en polvo a temperaturas por debajo de -
las temperaturas de endurecimiento, se extrusionan y seguida-
mente se muelen. Para la aplicación práctica se trata de obte-
20 ner preferentemente un tamaño de partículas de $< 100 \mu$, en lo
que debería estar situado el máximo del tamaño de las partícu-
las entre 30 y 50 μ .

La aplicación de las lacas en polvo sobre los tubos
metálicos a revestir, se efectúa según métodos conocidos, por
ejemplo, por pulverización electrostática o sinterización de
25 torbellino, etc.

La clase del metal, respectivamente la aleación, no
son críticas para la aplicación del procedimiento. Puede em--

1 plearse preferentemente este procedimiento para el revesti--
miento de tubos de hierro o de acero. El revestimiento de las
caras internas puede realizarse de igual manera, aplicándose
5 adecuadamente al mismo tiempo la laca en polvo interior y ex
teriormente.

Descripción general de la metodología de revestimiento apli-
cada.

Los derivados de imidazolina utilizables, según el
invento, se elaboraron para obtener polvo listo para ser pul
10 verizado junto con otros componentes de la laca en polvo, se
gún se describe en procedimientos conocidos como por ejemplo
en la memoria expositiva alemana 22 48 776. La aplicación de
estos polvos sobre las tuberías de acero sometidas a chorro
de arena, que se habían calentado a una temperatura de 240--
15 260°C se efectuó mediante el método electrostático en la si-
guientes condiciones:

Presión de aire de pistola	0,8 atmosferas de so-- brepresión
Tensión	50 KW.
Carga	Negativa.

Para garantizar una aplicación de polvo uniforme,
se mantuvo el tubo en movimiento rotativo durante el proceso
de revestimiento. La reacción endurecedora, que había comen-
zado inmediatamente, se había terminado después de 45 segun-
20 dos. El tubo fue rociado seguidamente con agua fría y enfria-
do a una temperatura de 25°C. El revestimiento endurecido y
después duroplástico presentó grosores de capa de 300-350 µm.
(medio electromagnéticamente). Con los revestimientos efec--
tuados se realizaron entonces series de ensayos, que se indi-

1 can en los respectivos ejemplos.

EJEMPLO 1.-

5 1,4-tetrametilen-bis-imidazolina se elaboró con dióxido de titanio, verde de óxido de cromo, amarillo de cromo, óxido rojo, óxido negro, con la resina de epóxido indicada, y una pequeña adición de medios de corrimiento en la siguiente proporción para obtener laca en polvo, respectivamente polvo de sinterización:

1* Composición de la laca en polvo

10 Resina de epóxido sólida en base de un aducto de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano(dian) y epíclorhidrina, que se somete a una disociación de HCl y seguidamente se hizo reaccionar con más Dian y que, según indicación del fabricante, posee un peso equivalente de epóxido de 900-1000, lo que corresponde a un valor de epóxido de 0,10-0,11 y un alcance de fusión de 90-100°

15	C	:	87,6	por % de peso
	1,4-tetrametilen-bis-imidazolina	:	4,0	" "
	Dióxido de titanio (en forma de polvo):	:	4,0	" "
	Verde de óxido de cromo	:	2,1	" "
	Amarillo cromo 62 C	:	1,6	" "
20	Oxido rojo 130 f	:	0,1	" "
	Oxido negro	:	0,2	" "
	Medio de corrimiento (ácido poliacrílico-n-butiléster con un valor K de -30-35)	:	0,4	" "

25 Esta formulación se aplicó sobre tubos calientes a 270°C así como sobre una varilla de comprobación, después de 45 segundos se enfrió con agua y se examinó.

1 1b Propiedades del revestimiento.

Grosor de capa : 320-340 um.

Grado de brillo según Gardner, -
ángulo de 60°. : 40%

5

Sección de rejilla DIN B3 151 : Gt 0

Ensayo de flexión de mandril DIN
53 152 : 2

Ensayo de copo de algodón (MIBK) : resistente

Ensayo de copo de algodón (acetona)
na) : resistente

10

Ensayo de poros (porotester/-
15.000 V) : libre de poros

Ensayo de flexión x. : película sin grietas ni
poros

15

x análogamente al revestimiento del tubo, un acero redondo en varilla de 8 mm. de grosor, fue revestido y enfriado. Para el ensayo del revestimiento se efectuó la flexión por encima de un cuerpo cilíndrico del diámetro triple (\approx 24 mm.) de la varilla.

Ejemplo 2.-

1.4-tetrametilen-bis-imidazolina, se elaboró con los pigmentos según el Ejemplo 1, la resina epóxido indicada, y una pequeña adición de medio de corrimiento en la siguiente relación en laca en polvo, respectivamente polvo de síntesis:

2a Composición de la laca en polvo.

Resina de epóxido sólida, en base de un aducto de 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano (Dian) y epiclorhidrina, que se sometió a una disociación de HCl y que, según indicación del fabricante, posee un peso equivalente de epóxido en el alcance de 700-875, lo que corresponde a un valor de epóxido de 0,142-0,114 y un alcance de fu

30

1	sión de 85-100°C.	: 86,1 por % de peso
	1,4-tetrametilen-bis-imidazolina	: 5,5 " "
	Dióxido de titanio (en forma de polvo)	: 4,0 " "
	Verde de óxido de cromo	: 2,1 " "
5	Amarillo cromo 62 C	: 1,6 tanto por % - de peso.
	Oxido Rojo 130 F	: 0,1 " "
	Oxido negro	: 0,2 " "
	Medio de corrimiento según ejemplo 2ª	: 0,4 " "

10 Esta formulación se pulverizó sobre tubos calentados a 240°C y sobre una varilla de ensayo, se enfrió rápidamente después de 45 segundos con agua fría y se examinó.

2b Propiedades del revestimiento.

	Grosor de capa	: 300-330 µm
15	Grado de brillo según Gardner ángulo - 60°.	: 38%
	Corte de rejilla DIN 53 151	: Gt 0
	Ensayo de cope de algodón (MIBK)	: Resistente
	Ensayo de cope de algodón (Acetona)	: Resistente
	Ensayo de poros (porotester/15.000 V)	: Libre de poros
20	Ensayo de flexión (según Ejemplo 1)	: Películas sin grietas ni poros.

EJEMPLO 3.-

2-fenil-imidazolina se elaboró con dióxido de titanio con la resina de epóxido indicada y una pequeña parte de un medio de corrimiento en la siguiente proporción para obtener laca en polvo, respectivamente polvo sinterizado:

3ª Composición de la laca en polvo.

Resina de epóxido sólida en base de un aducto de 2,2-bis-(4-hidroxigenil)-propano (Dian) y epiclohidrina que se había sometido a una disociación de HCl

- 1 y seguidamente se había hecho reaccionar con más Dian y que, según indicación del fabricante, tenía un peso equivalente de epóxido de 900-1000, lo que corresponde a un valor de epóxido de 0,10-0,11 y con un alcance de fusión de 90-100°C. : 84,5% de peso
- 5 2 Fenil-imidazolina : 6,0 "
- Dióxido de titanio (en forma de polvo) : 9,0 "
- Medio de corrimiento, según el Ejemplo 1a) : 0,5 "

10 Esta formulación se aplicó a tubos calientes de 250°C y sobre la varilla de ensayo, después de 45 segundos se enfrió rápidamente con agua fría y se examinó.

3b Propiedades del revestimiento.

- 15 Grosor de capa : 400 µm.
- Grado de brillo, según Gardner, ángulo 60° : 70%
- Sección de rejilla DIN 53 151 : % Gt 0
- Ensayo de copo de algodón (MIBK) : Resistencia
- Ensayo de copo de algodón (Acetona) : Resistencia
- Ensayo de poros (protester/15.000 V) : Libre de poros
- 20 Ensayo de flexión (según Ejemplo 1) : Película sin grietas ni poros.

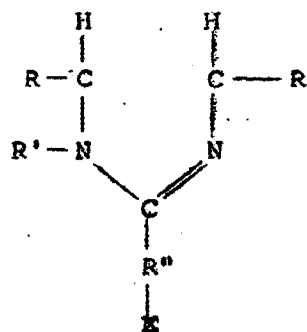
- N O T A -
#=====

25 La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para el revestimiento de tubos metálicos, con una capa protectora duro-plástica por aplicación de lacas en polvo de amidinas cíclicas y compuestos de 1,2-epóxido, con más de un grupo de 1,2-epóxido en la molécula.

1 así como las usuales adiciones y endurecimiento de la capa de
polvo a temperatura elevada, caracterizado porque se aplica -
electrostáticamente la laca en polvo sobre los tubos metáli--
cos calentados a 200-300°C y se efectúa el endurecimiento del
5 revestimiento por la capacidad térmica de los tubos sin sumi-
nistro de ulterior energía térmica, y porque se utiliza como
amidas cíclicas, derivados de imidazolina de la fórmula ge-
neral

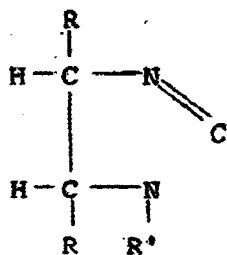
10



15

en que R es hidrógeno, un resto de alquilo o de arilo, R' un
resto de cicloalquilo o de heterocicloalquilo o un resto R,
R'' es un resto de alquileno o un resto de arileno eventualmen-
te alquil o aril sustituido y X es hidrógeno o un resto de

20



25

y los compuestos de 1,2-epóxido poseen un punto inferior de
fusión inicial superior a 60°C.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se introducen los derivados de imidazolina en
cantidades tales que resulten 3-10% de peso, preferentemente
4-8% de peso, referido a la cantidad de compuestos de 1,2- -

1 epóxido.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el derivado de imidazolina es 1,4-tetrametilen-bis-imidazolina.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el derivado de imidazolina es 2-fenil-imidazolina.

5.- Procedimiento para el revestimiento de tubos metálicos.

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los planos reglamentarios que a la misma se acompañan.

Consta la presente memoria de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

MADRID

19 FEB 1976

CARLOS ROEB
P. P.
Fdo: Pedro Matamoros

20

25

30