

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	20	NUMERO	A1
	21	447415	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
17740/75	29 Abril 1.975	GRAN BRETAÑA

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

64 TITULO DE LA INVENCION  
**PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES TERMOENDURECIBLES PULVERULENTAS A BASE DE POLIESTERES CARBOXILADOS Y DE COMPUESTOS EPOXIDADOS.**

71 SOLICITANTE (S)  
**UCB, S.A.**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
**SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES (Belgica) 4, Chaussée de Charleroi**

72 INVENTOR (ES)  
**Arthur MARSIAI, el cual cede todos sus derechos a la sociedad solicitante.**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
**D. Francisco Javier Plaza y Saenz de Cenzano**

UNE A - 4 MOD. 3106 **CONCEDIDA**

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

21 MAR. 1977 **POOR QUALITY**

La presente invención se refiere a la preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, y a las composiciones conseguidas por este procedimiento.

5.-

Desde hace algunos años, en el campo de las pinturas y de los barnices la utilización de composiciones termoendurecibles pulverulentas, en sustitución de las composiciones termoendurecibles líquidas, conoce un éxito cada vez mayor, justificado por los siguientes motivos:

10.-

a) no contiene disolventes. Por consiguiente, quedan <sup>suprimidos</sup> suprimidos, de este modo, los problemas de intoxicación, de polución y de incendio

15.-

b) son más económicas, en primer lugar, porque no se utilizan disolventes tal como se ha dicho anteriormente; luego, por que el exceso de polvo termoendurecible que no permanece fijado sobre el substrato a un tar en el momento de la aplicación, puede, en principio, ser recuperado íntegramente.

20.-

c) permiten la formación de revestimientos espesos, hasta 100 micras, lo que no es realizable con las composiciones análogas conteniendo disolventes.

25.-

Las composiciones termoendurecibles pulverulentas son, entre otros, ampliamente utilizadas para el revestimiento de los aparatos electro-domésticos, bicicletas, muebles de jardín, accesorios de la industria automóvil, etc.

30.-

La técnica de empleo de las composiciones termoendurecibles pulverulentas es muy sencilla se

aplican estos polvos por medio de una pistola pulverizadora sobre el objeto conductor de electricidad a revestir, bajo una diferencia de potencial de al menos 50.000 voltios de promedio. Por ello, las partículas cargadas de electricidad electrostática forman un revestimiento regular sobre el objeto, mientras que el sobrante de polvo proyectado, que no se adhiere al objeto por el efecto aislante de las partículas ya retenidas, puede ser recuperado. El objeto revestido se calienta luego al horno donde se realiza la reticulación de la mezcla termoendurecible del revestimiento, éste adquiere así sus propiedades mecánicas y químicas definitivas.

Estas composiciones pulverulentas termoendurecibles son utilizables también según la técnica del depósito en lecho fluidizado, según la cual el objeto a revestir es calentado e introducido en un lecho fluidizado de partículas de la composición termoendurecible pulverulenta, de tal forma que las partículas fluidizadas que entran en contacto con el objeto calentado sufran un principio de fusión y sean retenidos sobre dicho objeto por pegado. A continuación, el objeto así revestido es calentado en un horno para efectuar la reticulación del revestimiento, exactamente lo mismo que en la técnica, descrita anteriormente, de la pistola pulverizada electrostática.

Entre las diversas composiciones pulverulentas termoendurecibles que se pueden utilizar, la presente invención se refiere especialmente a aquellas que contienen como mezclas unos sistemas carboxilados endu-

- recibles por medio de compuestos epoxidados. Más particularmente, la presente invención aporta un nuevo procedimiento de preparación de los poliesteres carboxilados, destinados a ser endurecidos por medio de compuestos epoxidados, así como a los poliesteres carboxilados obtenidos por este procedimiento y a las composiciones pulverulentas termoendurecibles que pueden ser obtenidas por medio de estos poliesteres, carboxilados y de compuestos epoxidados.
- 5.-
- 10.- Según la patente belga nº 777.169, se prepara una composición de revestimiento termoendurecible que comprende (1) una resina de poliepóxido cuya molécula contiene, en promedio, al menos dos radicales epoxi y (2) una resina de poliéster modificada sólida que tiene
- 15.- un índice de ácido de 30 a 100; esta resina de poliéster ha sido ella misma, obtenida por reacción de un anhídrido de ácido orgánico carboxílico polibásico con un poliéster hidroxilado teniendo un índice de hidroxilo de 15 a 50, formado a partir de un ácido carboxílico aromático dibásico y de al menos un componente alcohólico dibásico elegido entre un diol aromático, un éster glicídico y un alcohol dihidroxilado alifático.
- 20.-
- 25.- En lo que se refiere más particularmente a la preparación de la resina poliéster modificada sólida, teniendo un índice de ácido de 30 a 100, se empieza, pues, por preparar un poliéster hidroxilado lineal teniendo un índice de hidroxilo de 15 a 50 partiendo de un ácido bifuncional y de al menos un componente alcohólico bifuncional, y se esterifica luego este poliéster lineal hidroxilado con un ácido orgánico polibásico.
- 30.-

Se ve que la resina poliester modificada sólida obtenida de esta forma tiene un índice que es sensiblemente el doble del índice de hidroxilo del poliester hidroxilado, a saber, un índice de ácido de 30 a 100 por un índice de hidroxilo de 15 a 50.

Según la presente invención, se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que, partiendo prácticamente de las mismas materias primas y en las mismas proporciones de peso que en la patente belga nº 777.169 pero introduciendo el ácido orgánico policarboxílico - en la cadena del poliéster hidroxilado, y esterificado luego los grupos hidroxilo de este poliester con un ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático, se obtiene un poliéster carboxilado de cadena ramificada que, cuando se utiliza con un compuesto cuya molécula contenga al menos dos grupos epoxi, facilita unas composiciones termoendurecibles pulverulentas, dando revestimientos de pintura o de barniz que poseen unas propiedades claramente mejoradas en relación con los revestimientos correspondientes conseguidos según la patente belga nº 777.169.

Al contrario de las resinas de poliester modificadas sólidas utilizadas en la mencionada patente - belga nº 777.169, las resinas de poliester carboxiladas conformes con la presente invención tienen una cadena - polimera ramificada y poseen un índice de ácido que tiene un valor numérico sensiblemente igual al valor del - índice de hidroxilo (y no el doble del mismo.)

Se observará que, en la patente belga número 777.169, se describe que se puede añadir hasta 10 moles

- % de un ácido polibásico alifático o aromático, o bien hasta 10 moles \* de alcoholes tri- o polihidroxi-  
xilados alifáticos para la preparación del polies-  
ter hidroxilado inicial, lo que significa que la ca-  
dena polimera puede ser ramificada también. Sin em-  
bargo, esta variante no es ilustrada en los ejemplos  
de dicha patente, de modo que las ventajas del pro-  
cedimiento de la presente invención no han podido -  
ser puestas de manifiesto. Además, incluso en el su-  
puesto que esta forma de realización hubiese sido -  
ilustrada por ejemplo, queda el hecho que los polies-  
teres carboxilados modificados de esta forma ten-  
drian siempre un índice de ácido sensiblemente doble  
del índice de hidróxilo del poliéster hidroxilado, -  
al contrario de aquellos preparados en conformidad -  
con la presente invención.

- Por lo tanto, el procedimiento conforme con  
la invención de preparación de composiciones pulve-  
rulentas termoendurecibles, es caracterizado porque  
en un primer estadio, se prepara un poliéster hidro-  
xilado de cadena ramificada a partir de al menos un  
ácido orgánico dicarboxílico, de al menos un ácido -  
policarboxílico y de al menos un compuesto orgánico  
dihidroxilado; en un segundo estadio, se esterifica  
el poliéster hidroxilado obtenido de esta forma con  
un ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático pa-  
ra obtener un poliéster carboxilado, teniendo un ín-  
dice de ácido sensiblemente igual al índice de hidro-  
xilo de dicho poliéster hidroxilado obtenido en el -  
primer estadio, y en un tercer estadio, se mezcla de

forma homogénea el poliéster carboxilado conseguido en el segundo estadio con un compuesto epoxidado, - añadiendo eventualmente las substancias auxiliares utilizadas convenientemente para la fabricación de las pinturas y de los barnices en polvo.

5.-

Los ácidos orgánicos dicarboxílicos y policarboxílicos que sirven para la preparación del poliéster hidroxilado de cadena ramificada pueden ser utilizados en forma de ácido libre o de sus derivados funcionales, en particular en forma de anhídrido de ácido, de cloruro de ácido o de éster con un alcohol alifático interior conteniendo 1 a 4 átomos de carbono.

10.-

El ácido orgánico dicarboxílico es preferentemente un ácido aromático o hidroaromático, - unos ejemplos de éstos siendo el ácido *o*-ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido dihidroftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, etc. Sin embargo, se puede sustituir 1 a 15, preferentemente 5 a 10 equivalentes % de los grupos COOH del ácido aromático o hidroaromático por grupos COOH de un ácido dicarboxílico alifático o hidroaromático por grupos COOH de ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático tal como el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, etc.

15.-

20.-

25.-

El ácido tri- o policarboxílico aromático es, por ejemplo, el ácido (o anhídrido) trimelítico, el ácido piromelítico, etc.

30.-

La relación en equivalentes carboxilo de los ácidos policarboxílicos aromáticos con los equivalentes carboxilo de los ácidos orgánicos dicarboxílicos utilizados en el primer estadio es de 5/95 a 35/65, preferentemente de 10/90 a 25/75.

El compuesto orgánico dihidroxilado es, por ejemplo, el etileno glicol, el dietileno glicol, el trietileno glicol, el propano diol-1,2, el propano diol-1,3, el butano diol-1,4, el neopentilglicol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, etc.

La cantidad en peso de compuesto orgánico dihidroxilado en relación con la cantidad en peso de los ácidos orgánicos carboxílicos utilizados para la síntesis del poliéster hidroxilado es tal que el índice de hidroxilo del poliéster hidroxilado acabado es de 50 a 100 mg. de KOH/g de poliéster hidroxilado.

El poliéster hidroxilado es preparado según los métodos convencionales de síntesis de los poliésteres (cf. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, volumen 16, páginas 159-189, Interscience, New York, 1968). En regla general, se utiliza un reactor clásico provisto de un termómetro, de un agitador, de una llegada y de una salida de gas inerte, de un condensador y de un separador azeotrópico (por ejemplo, del tipo DEAN-STARK). Se añade en el reactor, en una o varias veces, los ácidos di- y policarboxílicos (o sus derivados funcionales) y un exceso del compuesto orgánico dihidroxilado, y se procede a la poliesterificación a una temperatura que se va aumentando paulatinamente hasta 210-220° C en primer lugar,

- bajo la presión normal, luego, bajo presión reducida, manteniendo estas condiciones operatorias hasta la obtención de un poliester presentando el índice de hidroxilo deseado, el cual puede variar entre 50 y 100
- 5.- mg. de KOH/g de poliester, y presentando el peso molecular deseado, el cual puede variar entre 1000 y 3000 según los compañeros de reacción escogidos. Se puede retirar el poliester hidroxilado del reactor en estado fundido y almacenarlo a la temperatura ambiental.
- 10.- Sin embargo, se deja el poliester hidroxilado en el reactor y se procede directamente a la preparación del poliester carboxilado.

- Al poliester hidroxilado obtenido anteriormente, que se halla en el reactor arriba descrito, se
- 15.- añade luego la cantidad calculada de ácido (o anhídrido) dicarboxílico aromático o hidroaromático como los arriba citados, y se continúa la poliesterificación a una temperatura de 170 a 210° C hasta la obtención de un poliester carboxilado con índice de ácido deseado,
- 20.- el cual puede variar entre 50 y 100 mg. de KOH/g de poliester carboxilado, y el peso molecular deseado, el cual puede variar entre 1000 y 3000 según los compañeros de reacción escogidos. A continuación, el poliester carboxilado es colocado en una espesa, se deja
- 25.- enfriar y se tritura en granos de una dimensión media que va desde una fracción de mm. hasta algunos mm.

#### Composición termoendurecible pulverulenta

- Se mezcla de forma homogénea el poliester carboxilado obtenido en el estadio anterior con el com
- 30.-

- puesto epoxidado lo mismo que con las diversas substancias auxiliares utilizadas convencionalmente para la fabricación de las pinturas y de los barnices en polvo, objeto de la presente invención. Esta homogeneización es ejecutada, por ejemplo, fundiendo el poliéster carboxilado y el compuesto epoxidado a una temperatura inferior a aquella con la cual se produce una reacción entre estas dos substancias; preferentemente, esta temperatura queda situada en el intervalo de aproximadamente 80° C a aproximadamente 120° C. Cuando una homogeneización perfecta ha sido realizada, se deja enfriar la mezcla, y se la tritura en un polvo cuya dimensión de partícula está comprendida entre 0,1 y 250  $\mu$ .
- 5.-
- 10.-
- 15.- En vez del método anterior, se pueden también disolver los compuestos resinosos en un disolvente, añadir a la disolución los demás compuestos insolubles, triturar para conseguir una suspensión homogénea y evaporar luego el disolvente (por ej., por medio de "spray drying")
- 20.-
- 25.- El compuesto epoxidado utilizado arriba puede ser un compuesto poliepoxidado monómero sólido conteniendo al menos dos grupos epoxi como, por ejemplo, el isocianurato de triglicidilo, etc. o bien una resina poliepoxi como, por ejemplo, los productos comercializados por la firma SHELL bajo el apellido de Epikote 1001, de Epikote 1004, etc. por la firma GIBA-GEIGY bajo el nombre de Araldite GT 7004, etc. Este compuesto poliepoxidado es utilizado a razón de 0,7 a 1,3, preferentemente de 0,95 a 1,10 equivalente
- 30.-

**POOR  
QUALITY**

de grupos epoxi por equivalentes de grupos carboxilo en el poliester carboxilado.

Las sustancias auxiliares añadidas eventualmente a las composiciones termoendurecibles pulverulentas conformes con la invención son, por ejemplo, pigmentos como el dióxido de titanio, el óxido de hierro amarillo, el óxido de hierro rojo, colorantes orgánicos, etc. agentes reguladores de fluidez tal como el KETONHARZ (de BASF) que es una resina catiónica a base de ciclohexanona, o el MODAFLOW (de MONSANTO) que es un poliacrilato de etilhexilo, un agente tensioactivo como el Zonyl-S-13 (de E.I. du PONT de NEMOURS & C<sup>o</sup>), un plastificante como el ftalato de dibutilo, el fosfato de tributilo, agentes auxiliares de triturado, etc. Estas sustancias auxiliares son utilizadas en las cantidades usuales siendo entendido que si las composiciones conformes con la invención son utilizados como barnices, se omitirá la adición de sustancias auxiliares teniendo propiedades opacificantes.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Se introduce en un reactor, tal como se ha descrito anteriormente:

- etileno glicol	102,6 g. (1,65 moles)
- neopentilglicol	734,2 g. (6,8 moles)
- tereftalato de dimetilo	1010,0 g. (5 moles)

La transesterificación se prosigue a 210-220° C, en primer lugar, a la presión normal, luego

bajo presión reducida, hasta que toda la cantidad de metanol haya sido destinada totalmente (o sea, aproximadamente 320 g = 10 moles)

Luego, se introduce :

- 5.- - anhídrido tetrahidroftálico 397,3 g (2,6 moles)

Se prosigue la esterificación en las mismas condiciones que anteriormente, hasta que se consiga un índice de hidroxilo igual a 39 mg. de KOH/g.

- 10.- La esterificación de estas agrupaciones hidroxiladas residuales por el anhídrido trimelítico es obtenida incorporando a la resina obtenida como arriba se ha descrito :

- anhídrido trimelítico 249,6 g (1,3 moles)

- 15.- La esterificación se prosigue hasta que el índice de ácido sea de 71 mg de KOH/g y el índice de fluidez (melt-index de la norma ASTM D 123862 T) de 33 g. en 10 minutos a 125° C utilizando la hilera de 2,09 mm.

- 20.- Luego, el poliéster es colado a 200° C en una película espesa, enfriada y triturada en granos de un tamaño medio comprendido entre 0,5 y 2 mm.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se introduce, en el reactor, lo mismo que en el ejemplo 1:

- 25.- - etileno glicol 102,6 g (1,65 moles)  
- neopentilglicol 734,2 g (6,89 moles)  
- tereftalato de dimetilo 1010 g ( 5 moles)

- 30.- La transesterificación se prosigue 210-220° C hasta que toda la cantidad de metanol haya sido destilada (sea 320 g o 10 moles)

Luego, se introduce para proceder a la ramificación:

- anhídrido trimelítico 249,6 g (1,3 moles) y se prosigue la esterificación hasta que el índice de hidroxilo alcance un valor de  $\pm$  88 mg. de KOH/g.

5.- La esterificación de las agrupaciones hidroxiladas de estos polímeros ramificados es obtenida al introducir en el reactor:

- anhídrido tetrahidroftálico 397,3 g (2,6 moles) y continuando la esterificación a 210° C hasta que el

10.- índice de ácido sea de 69 mg de KOH/g y el índice de fluidez de 30 g en 10 minutos a 125° C (hilera de 2,09).

El poliéster es colado luego en una película espesa como en el ejemplo anterior.

15.- Los poliésteres obtenidos según el uno o el otro procedimiento (ejemplos 1 o 2) son formulados - como sigue, en un polvo pigmentado utilizable para - revestimientos obtenidos por proyección en un campo electrostático:

20.- Se mezclan 580 partes en peso de cada uno de los poliésteres descritos en los dos ejemplos anteriores con 68 partes en peso de isocianurato de triglicídilo en polvo, 300 partes en peso de dióxido de titanio KRONOS CL 220 de la firma TITAN Gesellschaft y diversos aditivos enumerados a continuación:

25.- - 29 partes en peso de Epikote 1004 (SHELL) (resina - epoxi)  
- 3,5 partes en peso de benzoina  
- 8,8 partes en peso de poliacrilato de etilhexilo: Moflow (MONSANTO)

30.- - 0,03 partes en peso de colorante ROSEAFERM Violet RL

especial (FARBWENGE HOECHST)

Después de ser homogeneizados a una temperatura de aproximadamente 110-128° C, estas mezclas son trituradas en partículas de 0,1 a 250  $\mu$  y son aplicadas sobre acero bonderizado teniendo un espesor de -

5.- 0,65 mm. con la ayuda de una pistola en un campo electrostático bajo una tensión de 55 KV.

El espesor del depósito así formado es de -

10.- 95 micras. La placa de acero así revestida es llevada a una temperatura de 200° C durante 20 minutos para - permitir que se obtenga una reticulación del revestimiento.

La ventaja del procedimiento conforme con -

15.- la invención tal como descrito en el ejemplo 2 anterior, es demostrada por la comparación de las propiedades de los revestimientos conseguidos de esta forma.

		Formulación a base del poli- ester carboxilado del	
<u>Tests</u>	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	
20.- aspecto	piel de naranja	excelente	
moldeamiento Erichsen (DIN 53156)	8,5 mm	9,5 mm	
choque inverno (Gardner Impact Test, Steel Kitchen Cabinet Institute, 1949)	ceró kg/cm	30 kg/cm	
25.- brillante (ASTM D 523-67) a 60°	90 %	93 %	
doblado con mandril conico de 4 mm. de $\phi$ (ASTM D 522- 60)	grietas	excelente	
adherencia Gitterschnitt, (DIN 53151)	Gt0°	Gt0°	
30.-	Gt0 = ninguna parte del revestimiento es arrancada.		

**POOR  
QUALITY**

Ejemplo 3 (no conforme con la invención)

En un reactor de cristal de 5 litros, provisto de un agitador y de una columna de fraccionamiento, se introducen 189 g. de etileno glicol, 1076 g. de neopentil glicol y 134 g. de 1,6-hexano diol así como 1803 g. de ácido tereftálico. Se calienta la mezcla a 150° C y se añade 1 g. de óxido de dibutil-estaño. Luego, se eleva paulatinamente la temperatura hasta 220° C y se permanece a esta temperatura durante aproximadamente 7 horas, hasta separación de 415 g. de agua y obtención de una resina clara teniendo un índice de hidroxilo de 132 y un índice de ácido de 4. Se enfria la mezcla a 170° C, se introducen 462 g. de anhídrido hexahidroftálico y se esterifica luego a 210° C, obteniendo así una resina hidroxilada cuyo índice OH es de 25 y el índice de ácido de 8.

Se introducen luego 230 g. de anhídrido trimelítico a 180° C y se lleva la temperatura de la mezcla de reacción a 200° C. Se termina la policondensación bajo vacío hasta la obtención de una resina carboxilada teniendo un índice de ácido de 49, una temperatura de ablandecimiento de 100-102° C y un índice de fluidez de 24 g/10 minutos a 125° C.

Ejemplo 4 (conforme con la invención)

Se parte de la mismas cantidades de las mismas materias primas que en el ejemplo 3, pero preparando un poliéster hidroxilado ramificado a partir de 189 g. de etileno glicol, de 1076 gr. de neopentil glicol y de 134 g. de 1,6-hexano diol, por una parte, y de 1803 gr. de ácido tereftálico y de 230 g. de anhídrido

trimelítico, por otra parte. El poliéster hidroxilado ramificado obtenido de esta forma por calentamiento - hasta 220° C presenta un índice de hidroxilo de 85 y un índice de ácido de 28, sea un índice de hidroxilo relativo de  $85 - 28 = 57$ .

5.-

Se introduce luego a 170-180° C 462 G de anhídrido hexahidroftálico y se lleva la policondensación bajo vacío hasta la obtención de un poliéster carboxilado presentando un índice de ácido de 51 y un índice de fluidez de 20 g. a 125° C. Punto de reblandecimiento : 95-97° C.

10.-

Los poliésteres carboxilados obtenidos en los ejemplos 3 y 4 se formulan luego en un polvo electrostático pigmentado de la siguiente forma: se extrusiona 1000 partes en peso de cada uno de dichos poliésteres carboxilados en una extrusionadora Buss-Ko-Kneuter PR 46 a 100°C con 110 partes en peso de isocianurato de triglicídilo, 1120 partes en peso de óxido de titanio Kronos CL 220, 10 partes en peso de Modaflow y 0,07 partes en peso de Hostaperm violeta RL Especial.

15.-

20.-

Los polvos así obtenidos después de triturado y tamizado a 100 micras sufren un test sobre acero bonderizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, por aplicación con pistola electrostática en un espesor de capa de 60 micras. Los revestimientos depositados sufren luego una cocción de 15 minutos a 200°C revestimientos sobre los cuales se miden las siguientes características :

25.-

Formulación a base del poliéster carboxilado del

30.-

Tests

Ejemplo 3

Ejemplo 4

	aspecto	fuerte piel de, naranja	superficie bien tensa
	moldeamiento Eri Erichsen (DIN 53156)	7	9,5
5.-	Choque inverso (Gardner Im- pact Test Steel Kitchen Cabi- net Institute 1949)	60 kg/cm	80 kg/cm
	brillante (ASTM D 523-67), a 60°	85 %	95 %
	doblado con mandril conico	agrietado a 7mm	pasa 3 mm
10.-	adherencia Gitterschnitt (DIN 53151)	Gt0	Gt0
	reactividad al plastógrafo Brabender a 180° C :		
	principio de gel	< 1 minuto	4,5 minutos
	gel máximo	2,5 minutos	9,5 minutos

Se observará que la gelificación retardada del polvo conforme con la invención en relación con el polvo no conforme con la invención presenta una ventaja considerable, porque, de esta forma, la capa de barniz dispone de más tiempo para extenderse y presentar una superficie tensa impecable,

Ejemplo 5 (no conforme con la invención)

20.- A la mezcla de glicoles citada en el ejemplo 3, se añaden respectivamente 1803 ag. de ácido tereftálico y 498 g. de ácido isoftálico. Después de la condensación, la resina hidroxilada presenta las características siguientes:

25.- índice de ácido : 14,5  
índice de hidroxilo : 30.

30.- Se introduce luego, a 170° C, 230 g. de anhídrido trimelítico y después de esterificación bajo la presión normal, se prosigue el calentamiento bajo vacío hasta conseguir un índice de fluidez de aproximadamente

**POOR  
QUALITY**

15 g. a 125° C. En este momento, la resina carboxilada final posee un índice de ácido de 55.

Ejemplo 6 (conforme con la invención)

5.- Se esterifica la mezcla de glicoles del ejemplo 3 con 1803 g. de ácido tereftálico; la resina clara así obtenida presenta en este momento un índice de ácido de 4 y un índice de hidroxido de 133. Se condensa luego esta resina con 230 g. de anhídrido trimelítico entre 170 y 220° C, obteniendo así una resina hidroxilada cuyo índice de ácido es de 20 y el índice de hidroxilo es de 76 (índice de hidroxilo relativo  $76-20 = 56$ ).

10.- Se esterifica a continuación la resina hidroxilada bajo la presión normal hasta clarificación, a una temperatura máxima de 215° C con 498 g. de ácido isoftálico, luego se termina la operación bajo vacío - hasta obtención de un índice de fluidez de 19. El poliéster carboxilado final presenta entonces un índice de ácido de 50.

20.- Los poliésteres carboxilados de los ejemplos 5 y 6 son formulados respectivamente en un polvo electrostático de la siguiente forma :

se extrusionan 1000 partes en peso de cada uno de estos poliésteres carboxilados en una extrusionadora Buss-Kne-ter PR 46 con 110 partes en peso de isocianurato de triglicildilo, 1120 partes en peso de óxido de titanio Kronos CL 220, 10 partes en peso de Modaflow y 0,07 partes en peso de Hostaperm violeta HL Especial.

30.- Los polvos electrostáticos así obtenidos son aplicados sobre acero bonderizado en las mismas condi-

**POOR  
QUALITY**

ciones que en el ejemplo 2; los revestimientos, de un espesor de 60 micras, así conseguidos, poseen las propiedades siguientes:

		Formulación a base del políester carboxilado del	
		<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>
5.-	<u>Tests</u>	piel de naranja	piel de naranja ligera
	brillante (ASTM D 523-67) a 60°	90 %	95 %
10.-	choque inverso (Gardner Impact Test Steel Kitchen Cabinet Institute. 1949)	60 kg/ cm	80 kg/ cm
	reactividad al plastógrafo Brabender a 180°: principio de gel	1,5 minutos	4 minutos
	gel máximo	4 minutos	6,5 minutos
	<u>Ejemplo 7</u>		
15.-	Se formulan 1000 partes en peso del poliéster carboxilado descrito en el ejemplo 4 con 880 partes en peso de ARALDITE GT 7004 (resina epoxi), 2100 partes en peso de dióxido de titanio (Kronos CL 220), 21 partes en peso de MODAFLOW y 4 partes del agente endurecedor VESBA B 31 (derivado del imidazol). Después de la aplicación del polvo electrostático triturado y tamizado sobre acero bonderizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, seguida de una cocción al horno a 190° C durante 10 minutos se consiguen revestimientos de 100 micras de espesor presentando las siguientes propiedades :		
20.-			
25.-	aspecto	superficie bien tensa	
	moldeamiento Erichsen (DIN 53156)	9,5 mm.	
	choque inverso	> 80 kg/cm	
	brillante a 60°	95 %	
	adherencia Gitterschnitt	Gt0	
30.-	<u>Ejemplo 8</u>		

**POOR QUALITY**

5.- Cuando en el ejemplo 7, se sustituyen las 880 partes en peso del ARALDITE GT 7004 por 940 partes en peso de resina EPIKOTE 1004 (resina epoxi de SHELL), permaneciendo iguales, las demás condiciones operativas, se consigue un polvo electrostático que da unos revestimientos que presentan practicamente las mismas propiedades que los obtenidos con el polvo electrostático descrito en el ejemplo 7.

N O T A

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

15.- 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliesteres carboxilados y de compuestos epoxidados, caracterizado porque, en un primer estadio, comprende la preparación de un poliester hidroxilado de cadena ramificada a partir de al menos un ácido orgánico dicarboxílico, de al menos un ácido policarboxílico aromático y de al menos un compuesto orgánico dihidroxilado, porque en un  
20.- segundo estadio, se esterifica el poliester hidroxilado así obtenido con un ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático para obtener un poliester carboxilado con un índice de ácido sensiblemente igual al índice de hidroxilo del poliester hidroxilado obtenido en el primer  
25.- estadio, y en un tercer estadio se mezcla de forma homogénea el poliester carboxilado obtenido en el segundo estadio con un compuesto poliepoxidado, con adición eventual de sustancias auxiliares utilizadas convencionalmente para la fabricación de las pinturas y de los barnices en polvo.  
30.-

**POOR  
QUALITY**

2ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido orgánico dicarboxílico utilizado en el primer estado es un ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático.

3ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático es escogido entre el ácido o-ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido dihidroftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico y sus derivados funcionales.

4ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque 1 a 15 preferentemente 5 a 10 equivalentes carboxilo de 100 del ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático, son sustituidos por equivalentes carboxilo de al menos un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático.

5ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático es escogi-

do entre el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ciclohexano-1, 2-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1, 4-dicarboxílico y sus derivados funcionales.

- 5.- 6ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido policarboxílico aromático es escogido entre el ácido trimelítico, el ácido piromelítico y sus derivados funcionales.
- 10.- 7ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque los equivalentes carboxilo de los ácidos policarboxílicos aromáticos y los equivalentes carboxilo de los ácidos orgánicos dicarboxílicos utilizados en el primer estadio están en la relación de 5/95 a 35/65, preferentemente de 10/90 a 25/75.
- 15.- 8ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el compuesto orgánico dihidroxilado es escogido entre el etileno glicol, el dietileno glicol, el trietileno glicol, el propano diol-1,2, el propano diol-1,3, el butano diol-1,4, el neopentilglicol y el 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 20.-
- 25.-
- 30.- 9ª.- Procedimiento de preparación de compo-

- siciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizados porque la relación de cantidad entre el compuesto orgánico dihidroxilado y los ácidos totales usados para la síntesis del poliéster hidroxilado en el primer estadio es tal que el índice de hidroxilo del poliéster hidroxilado acabado así obtenido, es de 50 a 100 mg. de KOH/g del poliéster hidroxilado y que el peso molecular del poliéster hidroxilado obtenido es de 1000 a 3000.
- 5.-
- 10.-

- 10ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático o hidroaromático usado en el segundo estadio del procedimiento para esterificar el poliéster hidroxilado obtenido en el primer estadio, es escogido entre el ácido o-ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido dihidroftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico y sus derivados funcionales.
- 15.-
- 20.-

- 11ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el poliéster carboxilado obtenido en el segundo estadio presenta un índice de ácido de 50 a 100 mg. de KOH/g. de poliéster carboxilado y porque su peso molecular es de 1000 a 3000.
- 25.-
- 30.-

12ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque el compuesto poliepoxiado usado -  
5.- en el tercer estadio es un compuesto monomero sólido o una resina polímera sólida a la temperatura corriente, conteniendo al menos dos grupos epoxi.

13ª.- Procedimiento de preparación de composiciones termoendurecibles pulverulentas a base de poliésteres carboxilados y de compuestos epoxidados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque en el tercer estadio, se utiliza -  
10.- el compuesto poliepoxiado a razón de 0,7 a 1,3, preferentemente de 0,95 a 1,10 equivalente de grupos epoxi por equivalente de grupos carboxilo en el poliéster carboxilado.  
15.-

14ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES TERMOENDURECIBLES PULVERULENTAS A BASE DE POLIESTERES CARBOXILADOS Y DE COMPUESTOS EPOXIDADOS.  
20.-

Según se describe en la presente memoria -  
descriptiva que consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 de Abril 1976  
Francisco Javier Prada  
P.P.