

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	454396	10 Y
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		18-12-76	

MODELO DE UTILIDAD

P.- 64.538

P 25 57 278.5

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 25 57 278.5	19-12-75	Rep.Fed.AL.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL
	B05D 7/16

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TUBOS, RECIPIENTES Y PIEZAS GRANDES, SIEMPRE A BASE DE METAL, RECUBIERTOS CON MASAS DE RESINAS DE EPOXIDO ENDURECIDAS"

71 SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main-80, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Gerhard Johannes

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

La invención se refiere a tubos metálicos, recipientes metálicos y piezas metálicas grandes recubiertos, de preferencia tubos grandes; y a un procedimiento para su recubrimiento, según el cual los tubos y recipientes son recubiertos con un barniz en forma de polvo, que da lugar a revestimientos toxicológicamente inócuos, estables frente al calor y a los productos químicos, y eléctricamente aislantes, a base de resinas de epóxido endurecibles altamente reactivas.

Es sabido proveer a tubos, especialmente a tubos de gran tamaño a base de metal, con un revestimiento exterior constituido por betún o polietileno de alta presión. Debido a que el polietileno de alta presión es muy blando, no puede lograrse ninguna buena protección frente a sollicitaciones mecánicas, especialmente golpes, impactos y abrasión. De un modo todavía más crítico se comportan a este respecto los revestimientos de betún. Un deterioro del revestimiento puede producir fenómenos de corrosión en el metal, y los tubos de gran tamaño, por razones de seguridad, pueden resultar inutilizables, como consecuencia de la corrosión, para el transporte de gas natural, de petróleo, de productos petroquímicos, de agua caliente, de aguas residuales, de sustancias químicas gaseosas o líquidas, etc.

Además de ello es sabido revestir tubos con

una capa de una resina endurecible, por ejemplo una mezcla de resina epoxídica y pez de alquitrán, en la cual se incorporan materiales de carga granulados y gruesos. También se ha descrito un método de revestimiento múltiple de tubos, en el cual un tubo previamente calentado, que gira alrededor de su eje longitudinal, es provisto con una mezcla de revestimiento líquida endurecible por calor, y a continuación se endurece en un procedimiento de endurecimiento realizado por separado.

Además es sabido emplear masas de resinas epoxídicas endurecibles, en forma de polvo, que como componente endurecedor contienen aminas aromáticas, 2-metil-4-etilimidazol, anhídridos de ácido, diciandiamida o diciandiamidas modificadas, es decir diciandiamidas activadas por pequeñas cantidades de agentes aceleradores. Estos denominados agentes aceleradores, que influyen sobre la velocidad de endurecimiento de los agentes endurecedores, son, por ejemplo, mezclas de carboxilatos de los elementos plomo, hierro, cobalto, manganeso, zinc o estaño con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, o aductos de resinas epoxídicas con derivados de imidazol, por ejemplo 2-metil-4-etil-imidazol.

Las masas de resinas epoxídicas endurecibles hasta ahora utilizadas tienen, no obstante, la desventaja de que no son estables frente al calor, y en el caso

de daños o deterioros de la capa epoxídica una acción de lejías alcalinas calientes o de agua caliente, o bien de vapor de agua caliente, conduce a una pérdida de adherencia en la superficie de delimitación entre el metal y el revestimiento de resina epoxídica como consecuencia de un desplazamiento de la capa. Esta sensibilidad frente a álcalis es importante, entre otras cosas, en proyectos de construcción, en los cuales siempre están presentes materiales con reacción alcalina tales como, por ejemplo, cal, cemento, etc.

Un revestimiento contiene, además de ello, con frecuencia, poros, es decir espacios vacíos microscópicos que se dilatan hasta llegar al substrato metálico. Tales poros se forman, por ejemplo, debido a la aparición de productos, la mayor parte de las veces gaseosos, cuando el proceso de reticulación no transcurre de manera correcta. Estos espacios vacíos microscópicos son, con frecuencia, la causa de una denominada corrosión puntual de las paredes metálicas. Las desventajas mencionadas no pueden ser aceptadas, especialmente para el modo de procedimiento en el que se revisten tubos de gran tamaño, ya que conducen a los denominados daños tardíos, que son inaceptables por razones económicas y técnicas. Si las masas de resinas epoxídicas hasta ahora utilizadas contienen aminas aromáticas como agentes endurecedores o

compuestos con un contenido de plomo en calidad de agentes aceleradores, son además de ello objetables desde el punto de vista toxicológico.

5 Además es conocido utilizar como endurecedores para resinas de epóxido compuestos heterocíclicos con 5 a 9 átomos en el sistema de anillo, que contienen un grupo imino sustituido C=N-C y un grupo imino secundario. Tales mezclas se utilizan como soluciones o pastas para diferentes sectores de utilización; no se dá ninguna indicación sobre la utilización como combinaciones en polvo para el recubrimiento de tubos y recipientes. Pero precisamente en el caso del recubrimiento de tales sustratos, tienen que ser utilizadas combinaciones seleccionadas y una forma de procedimiento especial, para superar las dificultades surgidas hasta ahora.

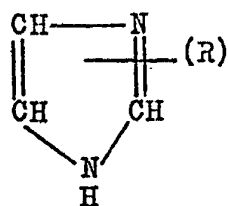
10

15

Son conocidos también tubos metálicos y recipientes metálicos que están recubiertos con masas de resinas de epóxido endurecidas, y un procedimiento para su recubrimiento. El recubrimiento consiste en un revestimiento endurecido que ha sido obtenido a partir de A) una resina de epóxido sólida a base de 4,4'-difenilolpropano y/o 4,4'-difenilolmetano y epiclorhidrina, B) agentes tixotrópicos, C) eventualmente pigmentos, y D) 1 a 12%, referido al peso de la resina de epóxido, de un catalizador de endurecimiento, que tiene la fórmula

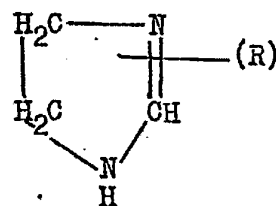
20

25



(I)

ó



(II)

5

En éstas, uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por R, que significa un grupo alcoholo con 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado aromático con 6 a 10 átomos de carbono, o bencilo.

10

Se ha encontrado ahora que se pueden obtener propiedades químicas y físicas en parte aún mejores, si en las mezclas utilizadas para la preparación de estos revestimientos se utilizan como catalizadores de endurecimiento D) los compuestos (I) ó (II), en los que R es hidrógeno, por consiguiente el imidazol y/o la 2-imidazolina no sustituidos.

15

20

En el caso de utilización de los compuestos según la invención es posible disminuir la temperatura de endurecimiento y/o el tiempo de endurecimiento. Por consiguiente, por el procedimiento según la invención pueden ser recubiertas también piezas, por ejemplo, con espesores de pared relativamente pequeños, puesto que a causa de la elevada reactividad de los endurecedores, la capacidad térmica de las piezas a recubrir puede ser menor. Además de ello se puede reducir también la cantidad

25

utilizada de catalizadores.

Objeto de la invención son por consiguiente tubos, recipientes y piezas grandes, en todos los casos de metal, que son recubiertos con masas de resinas de epóxido endurecidas, consistiendo el recubrimiento en un revestimiento endurecido, que consta de A) una resina de epóxido sólida a base de 4,4'-difenilolpropano y/o 4,4'-difenilolmetano y epiclorhidrina, B) un catalizador de endurecimiento de la fórmula (I) ó (II), C) agentes de igualación, D) agentes tixotrópicos, y E) eventualmente pigmentos, que está caracterizado porque el catalizador de endurecimiento B) es al menos un compuesto de la fórmula (I) ó (II), en la que R significa hidrógeno.

Se encontró además que aductos a base de los compuestos según la invención y/o de los catalizadores de endurecimiento conocidos de las fórmulas (I) y (II) con resinas de epóxido de bajo peso molecular, preparadas a partir de 4,4'-difenilolpropano o 4,4'-difenilolmetano y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epóxido de 50 a 2.000, de preferencia de 100 a 500, en especial de 185 a 195, proporcionan igualmente buenos resultados. Convenientemente se utilizan aductos para cuya preparación son utilizados 0,7 a 1,3 grupos epóxido por cada grupo amino secundario. En el caso de utilización de tales aductos se puede reducir aún más la cantidad de cata

lizador. Además de ello se pueden utilizar asimismo con buen resultado mezclas de los compuestos utilizados según la invención, o de los aductos antes mencionados, con las sustancias endurecedoras conocidas sustituidas de las fórmulas (I) y (II), por ejemplo las que contienen las sustancias conocidas en cantidades de hasta 90% en peso, de preferencia de hasta 60% en peso, referido a la mezcla de los catalizadores de endurecimiento B) conocidos y según la invención. Por variación de los componentes de endurecimiento se pueden obtener masas de resinas de epóxido que tienen los tiempos de gelificación óptimos para los fines de utilización deseados en cada caso.

En los catalizadores de endurecimiento conocidos de las fórmulas (I) y (II) son mencionados como radicales R, por ejemplo, los siguientes radicales hidrocarbonados: metilo, etilo, propilo, butilo y hexilo, sus isómeros tales como isopropilo, isobutilo, butilo terciario, así como fenilo, bencilo y los diferentes toluilos. Los sustituyentes se encuentran preferentemente en la posición 2, utilizándose como compuesto según la fórmula (II), en especial, 2-fenil-2-imidazolina.

La cantidad de los catalizadores de endurecimiento B) y también de los aductos, es convenientemente por lo menos de 0,1% en peso, de preferencia de por lo menos 1%, por ejemplo hasta 10%, en especial hasta 5%,

pero en casos individuales también hasta 12% en peso, referido a la resina de epóxido.

5 A veces es conveniente añadir a las cargas de reacción un agente de igualación, que da lugar a una mejora de las propiedades de igualación y al mismo tiempo a una mejor humectación del sustrato y eventualmente de los pigmentos presentes. La cantidad utilizada del mismo es la mayoría de las veces de 0,1 a 1,5%, de preferencia de 0,3 a 1% de la sustancia activa, referido a la suma de
10 resina y endurecedor. Sustancias adecuadas son, por ejemplo, poli(vinilbutiral), aceites o resinas de silicona, y un concentrado de agente de igualación consistente en una resina de epóxido y un poli(éster de ácido acrílico), como es vendido con la designación MODAFLOW[®] por la firma Monsanto.
15

La preparación de las masas de resinas de epóxido utilizadas según la invención se realiza a partir de los componentes en estado finamente dividido, por ejemplo en una extrusora adecuada para masas duroplásticas, de modo que junto a una mejora esencial de la homogeneidad de las mezclas de los materiales de partida, se produzca una reacción por adición al menos parcial de los catalizadores de endurecimiento con la resina de epóxido en la fase fluidificada por fusión. Después de la extrusión, que ocupa por ejemplo sólo alrededor de 15 a 30 se-
20
25

gundos, la reacción es detenida inmediatamente por aplicación de un enfriamiento intenso, para evitar un nuevo crecimiento de las moléculas. Después del enfriamiento, la masa de resina de epóxido es molida para formar un polvo con un tamaño máximo de granos de 60 a 100 micras.

Las resinas de epóxido A) tienen un peso equivalente de epóxido de 600 a 2000, preferiblemente de 700 a 1500 y particularmente de 875 a 1100. Para acrecentar las propiedades mecánicas es conveniente a veces utilizar mezclas de resinas de epóxido con diferentes pesos equivalentes de epóxido. La proporción de resinas con un peso equivalente de epóxido de 1500 a 2000 debe ser superior a 5% en peso, pero convenientemente no debe exceder de 20% en peso, para que no resulten influidas negativamente las propiedades de igualación.

El revestimiento puede ser incoloro o teñido con colorante, por ejemplo los que son usuales para revestimientos de tubos metálicos. Para ello se utilizan, en baja concentración, preferiblemente pigmentos exentos de plomo, estables frente a altas temperaturas, por ejemplo dióxido de titanio, verde de óxido de cromo, etc, que son estables frente a agua, ácidos, álcalis, tierra, cal, cemento, etc. Su concentración es, por ejemplo, hasta de 40% preferiblemente hasta de 20% de la mezcla total y se escoge de modo que sólo aparezca una influencia lo más pequeña posible sobre las propiedades mecánicas. Para aumentar la viscosidad de los barnices en forma de polvo, fundidos, sobre la superficie de los substratos y por consiguiente, pa

ra lograr una película uniforme, se añade a la composición de barniz, convenientemente, ácido silícico finamente dividido, por ejemplo en cantidades de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 3% en peso, referido a la masa. Por el contrario, se suprime la utilización de materiales de carga, y tal utilización es indeseable. Han de evitarse contenidos de pigmento superiores a 40% en peso sobre la mezcla total, ya que contenidos de pigmento demasiado elevados dan lugar a una peor estabilidad de los barnices en forma de polvo, los pigmentos no son humedecidos luego lo suficiente, y se empeora la homogeneidad de los revestimientos.

La realización del recubrimiento se realiza por el modo del procedimiento conocido, calentando los objetos metálicos en un horno, por inducción, por llamas de gas o por otro método adecuado, a una temperatura que está por encima del punto de fusión de las resinas, pero que basta para el endurecimiento de las resinas de epóxido, por ejemplo a temperaturas de 180 a 330°C, de preferencia de 210 a 300°C, aplicando las resinas en forma de barnices en polvo, por el procedimiento de pulverización electrostática o por el procedimiento de sinterización en lecho fluidificado, sobre la superficie caliente, ya limpiada antes del calentamiento de modo habitual, por ejemplo por tratamiento con chorro de arena, fundiéndolas para obtener una película uniforme e inmediatamente endure-

ciéndolas sin ninguna otra etapa de trabajo. A causa de la elevada reactividad de las sustancias endurecedoras según la invención, se pueden lograr las propiedades necesarias para los tubos ya a una temperatura del objeto a partir de 180°C, preferiblemente a partir de 210°C. La capacidad de transmisión de calor del objeto caliente es suficiente en este caso para reticular las masas de resinas epoxídicas altamente reactivas en corto tiempo, por ejemplo en menos de un minuto, sin aportación adicional de calor. Durante el proceso de aplicación y endurecimiento de la película, sorprendentemente, a pesar de la elevada temperatura del substrato, no se observa ningún fenómeno de craqueo o descomposición del componente orgánico del barniz, de manera que ni se inicia una descoloración del revestimiento ni se produce un empeoramiento de las propiedades.

El revestimiento de tubos y recipientes se lleva a cabo en general principalmente en las superficies exteriores, por razones económicas. No obstante, es posible también revestir sólo las superficies interiores, o revestir tanto las superficies exteriores como las superficies interiores. Por consiguiente, se abre un sector de empleo adicional para los substratos revestidos, ya que en el caso de revestimientos interiores es importante sólo la estabilidad del revestimiento, y sólo raramente pueden aparecer deterioros por golpes o impactos. Influye entonces

de modo ventajoso también la elevada capacidad de resistir sollicitaciones térmicas que poseen los revestimientos producidos de acuerdo con el invento, que son estables permanentemente, por ejemplo, hasta 130°C o hasta 140°C.

5 Para los objetos de acuerdo con el invento es su ficiente en general un espesor del revestimiento de 100 hasta 2000 micras, para satisfacer las exigencias establecidas en las correspondientes condiciones. No obstante, pueden aplicarse también capas todavía más gruesas.

10 Como piezas grandes de metal se mencionarán, por ejemplo, vigas, puntales, apoyos o elementos de construcción para construcciones portantes, es decir, todas las piezas metálicas grandes que necesitan una protección especial contra fenómenos de corrosión de cualquier tipo producido en la atmósfera, en la tierra o en agua. La ventaja del recubrimiento según la invención hay que verla en que estas piezas son preparadas en el estado bruto para la utilización proyectada, por ejemplo pueden ser dotadas con taladros para remaches y después ser recubiertas. En el
15
20 caso de este recubrimiento, todas las piezas son provistas uniformemente con el revestimiento, incluso los taladros para remaches previamente perforados. A consecuencia de la elevada resistencia al impacto de los revestimientos no hay que temer un desprendimiento del recubrimiento en
25 los lugares remachados y en los taladros, por lo que tam-

bién aquí se presenta una protección plena contra la corrosión.

5 No obstante, la invención se orienta de preferencia hacia tubos grandes. Como tales se designan tubos que tienen un diámetro interior a partir de 100 mm, en la práctica la mayoría de las veces diámetros entre 300 y 1.600 mm y superiores. El espesor de pared de tales tubos puede oscilar dentro de amplios límites. Según el diámetro del tubo puede ser de 1,5 a 25 mm y más, de preferencia de 4 a 15 mm, en especial de 6 a 10 mm. Tales tubos se utilizan para el transporte de productos petroquímicos, de sustancias y materias sólidas, gaseosas o líquidas a temperaturas diversas, -dispuestos sobre el terreno, enterrados o en masas de agua.

15 Asimismo son preferidos recipientes grandes de al menos 1 m³ de capacidad. Naturalmente el recubrimiento puede realizarse también en los depósitos que tienen ciertamente dimensiones menores, pero que a causa del espesor de pared y/o de la masa del metal, poseen una capacidad térmica tan grande que se dispone de una cantidad de calor suficiente durante el proceso de endurecimiento de las resinas en polvo.

20 Entre los metales de los que consisten los objetos recubiertos, se cuentan todos los metales habitualmente utilizados para su fabricación, por ejemplo, cobre,

25

estaño, zinc, hierro o sus aleaciones, tales como acero y latón, siendo preferido el hierro.

Las probetas recubiertas según el invento tienen en los ensayos unos valores excelentes, que se recopilan en la Tabla I. Las probetas utilizadas consistían en tramos de tubo, efectuándose la aplicación de los barnices en polvo, en condiciones de la práctica, sobre tubos con las dimensiones: longitud 12 m, diámetro 100 mm, espesor de pared 4,6 mm tratándose a estos previamente, en primer término, con granalla de acero SIS 20 hasta conseguir el grado de desoxidación 1 según la norma DIN 18364. Los tubos se calentaron a continuación, mediante quemadores anulares o montados en serie y dispuestos en forma de estrella, con avance y rotación de los tubos, hasta que tenían en toda la longitud del tubo una temperatura de $250 \pm 10^{\circ}\text{C}$. La subsiguiente aplicación electrostática del barniz en polvo hasta un espesor de capa de 300 micras se efectuó de manera usual. La capacidad térmica de los tubos grandes calentados era totalmente suficiente para dar lugar a la reticulación química, de modo que se producen las propiedades de película citadas en la Tabla I.

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos, utilizándose en los ensayos A) hasta D) probetas iguales, provistas con cortes en retículo.

A) Almacenamiento en solución de NaOH 1 N a 50°C

5 Probetas a base de los tramos de tubo antes cita-
dos con un revestimiento de 300 micras de espesor, a base
de la masa de resina epoxídica de acuerdo con el ejemplo 1
son dañadas con ayuda del método de corte en retículo de
10 acuerdo con la norma DIN 53151. Las aristas de corte que
aparecen en el método de corte en retículo no son obtura-
das ni selladas. A continuación las probetas son almacena-
das a 50°C durante 6 meses en una solución de NaOH 1 N.
Después de ello se ensaya la pérdida de adherencia en la
superficie de delimitación entre el metal y el revestimien-
to.

B) Ensayo de ebullición en agua destilada

El ensayo se realiza como ensayo de puestas en
ebullición alternadas durante 10 ciclos.

15 Un ciclo comprende una puesta en ebullición du-
rante 20 horas a la temperatura de ebullición y un alma-
cenamiento durante 4 horas a la temperatura ambiente. Se
comprueban la formación de burbujas y ampollas (evalua-
ción de acuerdo con la norma DIN 53209) y la pérdida de
20 adherencia en la superficie de delimitación entre el me-
tal y el revestimiento (evaluación de acuerdo con la nor-
ma DIN 53151).

C) Ensayo de ebullición con agua corriente

25 En lugar del agua destilada se utiliza agua co-
rriente con un valor de pH de 6,9, y una dureza de carbo-

nato de 13,7 grados hidrotimétricos (grados alemanes) y una dureza remanente de 10,9 grados hidrotimétricos (grados alemanes).

5 D) Ensayo de flexión ayudándose de las normas DIN 53152 y DIN 1605

Se utilizan mandriles de flexión de 20, 30 y 40 mm de diámetro. Las comprobaciones se llevan a cabo a -5°C , $+23^{\circ}\text{C}$, $+50^{\circ}\text{C}$ y $+130^{\circ}\text{C}$. En otra comprobación se someten a ensayo revestimientos de muestra no dañados.

10 E) Ausencia de poros de acuerdo con la norma previa DIN 30670

15 Las probetas son exploradas con un electrodo, que proporciona una tensión de ensayo de 5 kV \pm 5 kV por cada mm de espesor de capa. Se evalúa la ausencia de poros sobre la superficie revestida, no sobre la arista de corte.

F) Trabajo al impacto de acuerdo con la norma previa DIN 30670 (párrafos 3.2.1 y 5.6)

20 El trabajo de impacto debe ascender a al menos 3 Nm con un espesor de capa de 300 micras.

En los siguientes ejemplos, P significa partes en peso.

EJEMPLOS

25 1.) Preparación y tratamiento del barniz en forma de polvo 75,0 P de una resina epoxídica molida a tamaño grueso

(tamaño máximo de granos aproximadamente 1 mm) a base de 4,4'-difenilolpropano y epiclorhidrina [punto de reblandecimiento de acuerdo con Durrans 93°C hasta 104°C, peso equivalente de epóxido: 875 - 1000, viscosidad: 430 - 630 cP en solución al 40% (medida en etilenglicoldibutiléter a 25°C], 3,0 P de concentrado de agente de igualación, consistente en la resina epoxídica antes citada y un poliacrilato (MODAFLOW[®], fabricante: Monsanto) en la proporción ponderal 9 : 1, 2,0 P de imidazol (punto de fusión: 90°C según el método capilar), 13,0 P de dióxido de titanio (KRONOS[®] RN 57 P, fabricante: Kronos Titangesellschaft mbH.), 5,0 P de verde de óxido de cromo GX (fabricante: Bayer AG.) y 2,0 P de ácido silícico altamente disperso (AEROSIL[®] 300, fabricante: Degussa) se mezclan en un mezclador rotatorio, cerrado, rápido, durante 5 minutos (con enfriamiento simultáneo del mezclador) a 1600 revoluciones por minuto.

La mezcla se plastifica en una extrusora de doble tornillo sin fin de discos de amasado, tipo ZDS-K83 (fabricante: Maschinenfabrik Werner & Pfleiderer, Stuttgart) en las condiciones siguientes: temperatura de la zona de alimentación: 5-15°C; temperatura de las secciones I y II de la caja envolvente: 70°C; temperatura de los tornillos sin fin: 50°C; temperatura de la boquilla: 70°C; temperatura de la mezcla homogeneizada fundida:

110°C; número de revoluciones de los tornillos sin fin de amasado: 300 rpm; producción: 450 kg/h.

5 La masa de resina de epóxido homogeneizada fundida se lamina a estado plano en dos rodillos enfriados con agua, que giran en sentidos opuestos, siendo enfriada intensamente en tal caso, y a continuación es conducida sobre una banda de acero enfriada con agua.

10 La masa de resina de epóxido enfriada se tritura a tamaño grueso de modo habitual, por ejemplo, a continuación de la banda de refrigeración en un triturador de excéntrica. A continuación se realiza la molienda fina en un molino tamizador, con clasificación simultánea. El tamaño máximo de granos del barniz en polvo es de 80 a 100 micras para el procedimiento de pulverización electrostática, y de aproximadamente 300 micras para la técnica de sinterización en lecho fluidificado. El tratamiento del barniz en polvo sobre los sustratos se realiza tal como se ha descrito antes.

15 2) La preparación del polvo se realiza según el ejemplo 1). Los tubos grandes se calientan a una temperatura del objeto de $200 \pm 10^\circ\text{C}$, se recubren de modo habitual por el procedimiento de sinterización en lecho fluidificado, y a continuación se endurecen durante 5 minutos a $200 \pm 10^\circ\text{C}$.

25 3) La preparación del barniz en polvo se realiza según el ejemplo 1). El método de tratamiento corresponde al del

ejemplo 2), con la diferencia de que el calentamiento previo se realiza a $250 \pm 10^{\circ}\text{C}$ y de que no se lleva a cabo ningún endurecimiento posterior.

5 4) La preparación y el tratamiento del barniz en polvo se realizan según el ejemplo 1). En lugar del imidazol se utiliza un aducto que se prepara a partir de imidazol y una resina de epóxido a base de 4,4'-difenilolpropano y epiclorhidrina, y que posee un peso equivalente de epóxido de 185 - 195. La proporción cuantitativa de resina de epóxido: imidazol es de 73,7 P: 26,3 P. De este aducto se utilizan 2,5 P por 74,5 P de la resina de epóxido mencionada en el ejemplo 1).

15 5) La preparación y el tratamiento del barniz en polvo se realizan según el ejemplo 1). Como catalizador se utiliza una mezcla de imidazol con 2-fenil-2-imidazolina, en la proporción de mezcla de 0,6 P: 3,3 P, utilizándose 3,9 P de esta mezcla por 73,1 P de la resina de epóxido según el ejemplo 1). Después de un período de almacenamiento de 7 meses, la mezcla proporciona todavía una película lisa y buenas propiedades mecánicas en la aplicación en capa gruesa.

20 6) La preparación y el tratamiento del barniz en polvo se realizan según el ejemplo 1). Para el endurecimiento se utiliza una mezcla de 3 P del aducto mencionado en el ejemplo 4) y 3 partes de 2-fenil-2-imidazolina. 6 P

de esta mezcla se utilizan por 71 P de la resina de epóxido mencionada en el ejemplo 1).

7) El ejemplo 4) se repite con la diferencia de que se utilizan 4,0 P del aducto por 73 P de la resina de epóxido según el ejemplo 1).

5

Tabla I

Métodos de ensayo para los tubos grandes recu- biertos		Ejemplos				
		1)	4)	5)	6)	7)
5	A) Almacenamiento en so- lución 1 n de NaOH a 50°C duración del ensayo: 6 meses	0	0,5	0	0	0
	B) Ensayo de ebullición en agua destilada duración del ensayo: 240 horas	0	0	0	0	0
10	C) Ensayo de ebullición en agua corriente duración del ensayo: 240 horas	0	0	0	0	0
	D) Ensayo de flexión se- gún las normas DIN 53 152 y DIN 1605	0	0	0	0	0
15	E) Ausencia de poros se- gún la norma previa DIN 30670	0	0	0	0	0
	F) Trabajo de impacto según la norma pre- via DIN 30670 [Nm]	4,0	2,5	4,0	4,0	4,0
20	Valoración A)-E) (según DIN 53230)	0 = la nota mejor 5 = la nota peor				

Adicionalmente se calculó el tiempo de gelificación a 180°C de las mezclas de resina de epóxido utilizadas, y además se llevó a cabo el ensayo de la elasticidad, de la tenacidad al impacto y de la estabilidad frente a acetona de los re-
vestimientos, que habían sido secados en estufa durante 5 minu-

5 tos a 180°C y que tenían un espesor de capa de 70 micras. Como substrato se utilizó una chapa de carrocería bonderizada de 0,75 mm de espesor. El tiempo de gelificación indica el tiempo después del cual el recubrimiento está ya tan endurecido que no aparecen ningún fenómeno permanente, tal como por ejemplo defor- maciones de la capa durante el curso del procedimiento a conse- cuencia del paso por rodillos directores.

Tabla II

10		Ejemplos				
		1)	4)	5)	6)	7)
	Imidazol	2,0	-	0,6	-	-
	Aducto de imidazol según el ejemplo 4)	-	2,5	-	3	4
15	2-fenil-imidazol	-	-	-	-	-
	2-fenil-2-imidazolina	-	-	3,3	3	-
	Tiempo de gelifi- cación a 180°C (segundos)	31	25	39	21	20
20	Penetración según Erichsen (DIN 53 156) (mm)	10,8	9,3	10,2	10,7	10,6
	Tenacidad al impac- to según Gardner (julios) (reverso)	>22,6	16,385	20,34	21,47	21,47
	Ensayo de acetona (nota según DIN 53 230)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

25

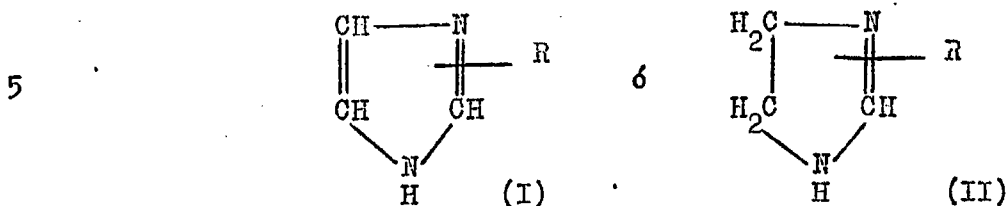
De las Tablas I y II se pueden deducir las ventajosas propiedades de los recubrimientos según la invención. Mientras que el trabajo de impacto F), en el caso de la utilización de una porción fuertemente reducida del catalizador de endurecimiento, es algo inferior (ejemplo 4), el empleo de una cantidad mayor de catalizador muestra valores excelentes (ejemplo 7).

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la fabricación de tubos, recipientes y piezas grandes, siempre a base de metal, recubiertos con masas de resinas de epóxido endurecidas, realizándose el recubrimiento con una mezcla en polvo que consta de A) una resina de epóxido sólida a base de uno de los grupos a) 4,4'-difenilolpropano, b) 4,4'-difenilolmeta-

no, y c) 4,4'-difenilolpropano y 4,4'-difenilolactano, en cada caso reaccionado con epiclorhidrina, B) un catalizador de endurecimiento de la fórmula



10 C) agentes de igualación, D) agentes tixotrópicos, y E) eventualmente pigmentos, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento D) consiste en un compuesto de los dos grupos B₁), al menos un compuesto de las fórmulas (I) y (II), en que R significa hidrógeno, y B₂) un aducto a base de al menos un compuesto de las fórmulas (I) y (II),

15 en que R es en cada caso uno de los radicales hidrógeno, alcoholo con 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado aromático con 6 a 10 átomos de carbono y bencilo, con resinas de epóxido de bajo peso molecular con un peso equivalente de epóxido de 50 a 2.000, y aplicando esta

20 mezcla por uno de los dos procedimientos, procedimiento de pulverización electrostática y procedimiento de sinterización en lecho fluidificado, sobre la superficie de los artículos, calentada a una temperatura superior al punto de fusión de las resinas pero suficiente para el endurecimiento de las resinas de epóxido, habiendo sido limpiada

25

la superficie de modo habitual ya antes del calentamiento, fundiendo la mezcla para obtener una película uniforme, y endureciéndola inmediatamente después sin ninguna otra etapa de trabajo.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se recubren tubos y recipientes.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se recubren tubos grandes con un diámetro interno de al menos 100 mm, de preferencia de 300 a 1600 mm.

15 4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza una resina de epóxido con un peso equivalente de epóxido de 600 a 2.000, de preferencia de 700 a 1.500, en especial de 875 a 1.100.

 5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza una mezcla de varias resinas de epóxido con diferentes pesos equivalentes de epóxido.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque en la mezcla se utiliza como máximo 20% en peso de resinas de epóxido con un peso equivalente de epóxido de 1.500 a 2.000.

25 7ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se emplean

de 0,1 a 12, de preferencia de 1 a 5, partes en peso de catalizadores de endurecimiento, referidos a la resina de epóxido. -

5 8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque adicionalmente al catalizador de endurecimiento B), se utilizan hasta 90%, de preferencia hasta 60%, de los imidazoles e imidazolinas sustituidos conocidos, referido a la suma de las partes de la mezcla, pero no siendo la cantidad
10 total superior a 12 por ciento de la resina de epóxido.

9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque son recubiertos tubos con un espesor de pared entre 1,5 y 25 mm, de preferencia de 6 a 10 mm.

15 10ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque se forma un revestimiento endurecido con un espesor de capa de 100 a 2.000 micras.

20 11ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la temperatura de calentamiento es de 210 a 300°C.

25 12ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque se recubren recipientes grandes y los recipientes que a causa de una de las dos características, espesor de pared y ma

sa del metal, poseen una capacidad térmica tan grande que se dispone de una cantidad de calor suficiente durante el proceso de endurecimiento.

5 13ª.- Procedimiento para la fabricación de tubos, recipientes y piezas grandes, siempre a base de metal, recubiertos con masas de resinas de epóxido endurecidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 18. DIC. 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu
For Poder

