



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	456.950	
	17-3-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.460  
F5023-K50

A1 456.950 780204 CO7F 7/08

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
30354/76	19-3-76	Japón

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e23c	

④④ TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO MEJORADO PARA FORMAR UN REVESTIMIENTO DE POLI(SULFURO DE FENILENO) SOBRE LA SUPERFICIE DE UN SUSTRATO METALICO"

⑦① SOLICITANTE (S)
SEKISUI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
No. 2, Kinugasa-cho, Kita-ku, Osaka, Japón

⑦② INVENTOR (ES)
Yorio Hukamoto, Hiroshi Kashiwadani y Shuji Hiramatsu

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1           Esta invención se refiere a un procedimiento pa-  
ra formar un recubrimiento o revestimiento de resina de po-  
li(sulfuro de fenileno), y, más específicamente, a un méto-  
do para aplicar un recubrimiento de poli(sulfuro de fenile-  
5 no) en polvo sobre la superficie de un sustrato metálico.

Las resinas de poli(sulfuro de fenileno), por su  
alta resistencia al calor, excelente resistencia química,  
y características de no arder y no gotear, tienen una am-  
plia gama de aplicaciones, por ejemplo para el recubrimien-  
10 to superficial de diversas clases de materiales metálicos,  
tales como el recubrimiento exterior de diversas piezas de  
máquinas (por ej. válvulas, paletas agitadoras, o rotores  
de bombas), o el recubrimiento interno de tuberías o acopla-  
mientos de tuberías, y para el recubrimiento superficial de  
15 menaje, tal como sartenes o bandejas de horno.

Cuando el recubrimiento en forma de polvo de una  
resina de poli(sulfuro de fenileno) (que en ocasiones se abre-  
vialrá como resina PSF) sobre la superficie de un sustrato  
metálico se efectúa simplemente adhiriendo la resina de  
20 PSF en polvo a la superficie del sustrato metálico, y fu-  
sionándola con la superficie del metal para formar un recu-  
brimiento, la resina tiende a cristalizar, haciendo al re-  
cubrimiento frágil, o a que se desarrollen otros fenómenos  
indeseables, tales como agrietamiento o despellejado del  
25 recubrimiento, a medida que el recubrimiento se deja en-  
friar. Para evitar que ocurran estos fenómenos, la prácti-  
ca hasta ahora ha sido emplear un método en el que la resi-  
na de PSF en polvo fusionada con la superficie del metal  
se envejece posteriormente a temperaturas elevadas durante  
30 un largo período de tiempo, para curar el recubrimiento de

1 resina (es decir, causar reticulación y/o alargamiento de cadenas).

Naturalmente, la técnica convencional puede servir para impedir la cristalización, el agrietamiento o el  
5 despellejamiento del recubrimiento de resina de PSF. Sin embargo, como según este método la operación de curado, que requiere tiempo, tiene que efectuarse sucesivamente a la operación de fusión de la resina de PSF en polvo a la superficie del sustrato metálico, que puede efectuarse en  
10 un período de tiempo relativamente corto, el método tiene tanto una baja eficacia funcional como baja productividad, y da como resultado un aumento del coste de producción.

En la presente invención se han hecho investigaciones para aumentar la eficacia funcional y la producti-  
15 vidad, efectuando la operación de fusión y la operación de curado como operaciones independientes separadas. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de que la operación de curado puede separarse de la operación de fusión si, entre estas operaciones, la resina de PSF fusionada se  
20 solidifica por enfriamiento rápido.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un método para extender en forma de recubri-  
miento una resina de poli(sulfuro de fenileno) en polvo sobre la superficie de un sustrato metálico, con alta efica-  
25 cia funcional y alta productividad.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para formar un recubrimiento tenaz y exento de grietas y despellejamientos de una resina de poli(sulfuro de fenileno) sobre la superficie de un sustrato de metal,  
30 por un procedimiento de recubrimiento en polvo.

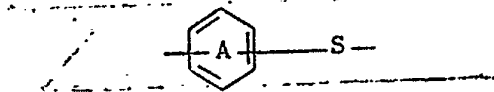
1 Otros objetos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto en la descripción que sigue.

Según la presente invención, se proporciona un método mejorado de formar un recubrimiento de un poli(sulfuro de fenileno) sobre la superficie de un sustrato metálico, que comprende fusionar un polvo de poli(sulfuro de fenileno) a la superficie de un sustrato de metal, y después curar la resina por medio de calor, solidificándose por enfriamiento rápido la resina de poli(sulfuro de fenileno) fusionada, y curándose después por medio de calor.

Según el método de esta invención, la resina de PSF en polvo se fusiona primero a la superficie de un sustrato metálico.

La resina de PSF que puede usarse en la presente invención es un polímero del tipo producido por un método descrito, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. nº 3.354.129, y generalmente incluye polímeros que tienen una unidad que se repite de fórmula

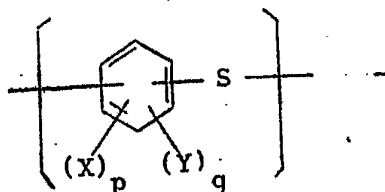
20



25 donde A puede tener un sustituyente.

Las resinas de PSF usadas convenientemente en la presente invención son polímeros que tienen una unidad que se repite de la fórmula siguiente

30

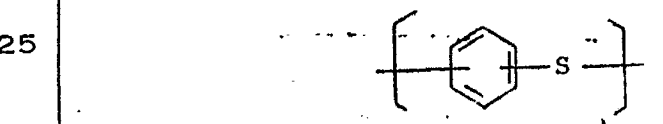


5 donde cada X es un átomo de halógeno seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo, yodo y flúor, preferiblemente cloro y bromo; y cada Y está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, -R, -N(R)<sub>2</sub>,  $\begin{matrix} -C- \\ || \\ O \end{matrix}$  -OR,  $\begin{matrix} -C- \\ || \\ O \end{matrix}$  -OM,  $\begin{matrix} -C-N(R)_2 \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  
 10  $\begin{matrix} -N-C-R' \\ | \quad || \\ R \quad O \end{matrix}$ , -O-R', -S-R', -SO<sub>3</sub>H y -SO<sub>3</sub>M, donde cada R- está

seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo, cicloalcohilo, arilo, aralcohilo y alcarilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive, cada R' está seleccionado del grupo que consta de radicales alcohilo  
 15 cicloalcohilo, arilo, aralcohilo y alcarilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive, M es un metal alcalino seleccionado del grupo que consta de sodio, potasio, litio, rubidio y cesio, p es un número de 0 a 4, y q es un número de 2 a 4.

Se prefiere especialmente

Un polímero que tiene una unidad que se repite de fórmula



30 Estos polímeros pueden estar parcialmente oxidados, o bien opcionalmente pueden tener una estructura rami-

1 ficada o reticulada.

Estas resinas de PSF tienen preferiblemente un punto de fusión de alrededor de 280 a 300°C en condiciones normales, y una viscosidad intrínseca, en cloronaftaleno  
5 a 206°C, de al menos 0,1, especialmente 0,1 a 0,3, y lo más preferiblemente de 0,13 a 0,23.

Las resinas de PSF se usan en forma de polvo. Sus tamaños de partícula no son críticos, pero generalmente son adecuadas las que tienen un tamaño de partícula de 10  
10 a 200 micras.

La resina de PSF en polvo puede usarse sola. O bien, si se desea, como es común en la técnica, pueden añadirse sílice u óxido de titanio en polvo para mejorar el poder cubriente, por ejemplo. O pueden añadirse diversos  
15 editivos para dar formulaciones adecuadas para recubrimiento en pasta, pulverización electrostática en frío o caliente, recubrimiento en lecho fluidizado, pulverización de polvo (flocado), inmersión, etc.

Como sustratos metálicos a los que ha de aplicarse la resina de PSF en polvo pueden usarse diversos metales, tales como acero, hierro colado, acero inoxidable, cobre o aluminio. Estos sustratos metálicos pueden someterse a una preparación superficial del modo acostumbrado.  
20 Por ejemplo, antes de la aplicación de la resina de PSF, las superficies metálicas pueden someterse, de modo conocido per se, a un calentamiento a temperaturas elevadas, un tratamiento químico, a un chorreado con granalla con un medio del número 60 a 120, un desengrasado con vapor, lavado con disolventes, desengrasado sónico, o degradación térmica.  
25  
30 mica.

1            Cuando se usan acero, hierro colado o acero inoxidable como sustrato, puede aplicarse un recubrimiento de imprimación a la superficie del metal, según se requiera, para impedir la oxidación y/o favorecer la adhesión (especialmente en el caso de recubrimientos internos).

5            La resina de PSF en polvo descrita anteriormente se fusiona a la superficie del sustrato de metal así preparado. La fusión puede efectuarse, por ejemplo, por recubrimiento en pasta, pulverización electrostática en frío o caliente, recubrimiento en lecho fluidizado, o pulverización en polvo (flocado). Calentando la superficie del metal del sustrato a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de PSF antes o después de tal recubrimiento o pulverización, o durante el mismo, la resina de PSF puede fundirse y unirse a la superficie del metal. Por ejemplo, la resina de PSF en polvo se adhiere a la superficie del metal por un método de recubrimiento electrostático, y después se funde por calor; o la superficie del metal se calienta previamente, y la resina de PSF en polvo se adhiere a la superficie por pulverización, inmersión, etc., para dejar que se fusione.

15            La temperatura de calentamiento en el momento de la adhesión por fusión varía según, por ejemplo, el tipo de resina de PSF, o el espesor del recubrimiento. En general, la temperatura de calentamiento es superior al punto de fusión de la resina de PSF, especialmente al menos 300°C, y preferiblemente 340 a 380°C. Es adecuado mantener la temperatura anterior durante al menos 3 segundos, usualmente 5 segundos a 10 minutos, para efectuar la adhesión por fusión.

20

25

30

1 La principal característica del método de esta  
invención es que la resina de PSF en polvo que se ha fusio-  
nado así al sustrato metálico se solidifica, antes de la  
operación de curado, por enfriamiento rápido. Esto permite  
5 que la operación de fusionar la resina de PSF en polvo a la  
superficie del metal sustrato sea separada e independien-  
te de la operación de curado de la resina de PSF fusionada,  
y aumenta notablemente la eficacia funcional y la produc-  
tividad en comparación con el método convencional.

10 El enfriamiento rápido según la presente inven-  
ción puede conseguirse enfriando la resina fusionada a 110°C  
o menos, en no más de 10 segundos, antes de que su tempera-  
tura descienda a menos de 250°C, y preferiblemente a menos  
de 280°C.

15 El enfriamiento rápido puede efectuarse por cual-  
quier medio de enfriamiento con el que se pueda conseguir  
el brusco descenso de temperatura descrito antes. Para fi-  
nes prácticos, lo más ventajoso es sumergir la resina fusio-  
nada en agua mantenida a menos de 100°C, usualmente a la  
20 temperatura ambiente. Pero, si se necesita, también puede  
usarse otro medio de enfriamiento. Así, por ejemplo, sumer-  
giendo la resina de PSF fusionada a la superficie del sus-  
trato metálico en agua a temperatura ambiente, la resina  
puede enfriarse rápidamente a 50°C o menos en no más de 10  
25 segundos.

Este tratamiento de enfriamiento rápido puede  
inhibir sustancialmente la cristalización de la resina de  
PSF fusionada, y también impedir que ocurra agrietamiento  
o despellejamiento. Por lo tanto, el método de la presente  
30 invención puede eliminar la necesidad de efectuar la opera-

1 ción de reticulación sucesivamente a la operación de fusión.

El sustrato metálico que tiene un recubrimiento de resina de PSF así enfriado, puede someterse a la operación de curado. La operación de curado puede efectuarse por  
5 métodos ordinarios. La temperatura y el tiempo de curado pueden variarse en amplios intervalos, según, por ejemplo, el tipo de la resina de PSF, y el espesor del recubrimiento. Es ventajoso efectuar el curado a una temperatura de en general al menos 300°C, preferiblemente 340 a 420°C, durante  
10 un período de usualmente al menos 60 minutos, y preferiblemente 90 minutos a 96 horas. En general, el tiempo de reacción puede ser más corto cuando la temperatura de reacción es más alta.

Así pues, según el método de esta invención, la  
15 operación de fusionar la resina de PSF en polvo, que puede completarse en un período de tiempo relativamente corto, puede hacerse separada e independiente de la operación, que requiere mucho tiempo, de curado de la resina fusionada. Por consiguiente, no es necesario efectuar la operación  
20 de fusión y la operación de curado como un proceso continuo como en el método convencional, y pueden aumentarse notablemente la eficacia funcional y la productividad.

Además, los productos recubiertos obtenidos por el método de esta invención son bonitos y están exentos de  
25 grietas y tienen asegurada una sólida adherencia de los recubrimientos.

Así pues, según el método de esta invención, pueden usarse recubrimientos de PSF con éxito en muchas aplicaciones altamente corrosivas, tales como acoplamientos de  
30 tuberías, codos, bombas, válvulas, depósitos, reactores,

1 varillas de bombeo, tubos de pozos de petróleo, discos de transmisión, o menaje, y otras muchas.

Los Ejemplos siguientes ilustran más la presente invención.

5 Ejemplo 1

10 Una chapa de acero, de un espesor de 1,6 mm, calentada a 370°C, se sumergió durante 2 segundos en un depósito lleno con un polvo de una resina de poli(sulfuro de fenileno) con un tamaño de partícula de 20 a 200 micras (RYTON PP-P-2, marca de fábrica de un producto de la Phillips Petroleum Company), y se retiró del depósito. Después de asegurarse de que la superficie de la chapa de acero estaba uniformemente cubierta con un recubrimiento negro de  
15 la resina, y antes de que la temperatura de la resina descendiese a menos de 288°C, la chapa de acero recubierta se sumergió en un depósito lleno de agua mantenida a temperatura ambiente, para enfriarla. En varios segundos, la temperatura de la resina descendió a menos de 100°C, y la cha-  
20 pa de acero estaba cubierta con un recubrimiento negro que tenía un espesor de alrededor de 200 micras, y el recubrimiento estaba exento de grietas y despellejamiento. El grado de cristalización de la resina que cubría la chapa de acero recubierta era casi cero. Casi no hubo ningún aumento  
25 en el grado de cristalización y no se observó cambio alguno en la forma exterior de la pieza recubierta, incluso después de dejar en reposo la pieza recubierta durante largos períodos de tiempo.

30 Sin embargo, cuando esta pieza recubierta se usa en aplicaciones en las que se calienta a más de 100°C

1 y después se deja enfriar, la resina cristaliza, se forman grietas, y se despelleja, y la pieza recubierta obtenida no puede usarse en tales aplicaciones.

5 Por consiguiente, la pieza recubierta se calentó a 370°C durante 90 minutos y se dejó enfriar. De este modo se obtuvo una pieza recubierta tratada por calor cuya superficie metálica estaba cubierta uniformemente con un recubrimiento negro, exento de grietas y de despellejamientos, de la resina reticulada, y que no cambió durante su uso en estado calentado, ni con el tiempo.

10 Cuando la resina aplicada en forma de recubrimiento no se enfrió rápidamente, sino que se dejó enfriar, la pieza recubierta estaba cubierta de un recubrimiento de resina de color pardo que tiene grietas y despellejamiento (la resina tenía un grado de cristalización de 60%). Incluso tratando térmicamente esta pieza recubierta a la misma temperatura de reticulación citada anteriormente, no pudo remediarse el agrietamiento y el despellejamiento del recubrimiento.

20

### Ejemplo 2

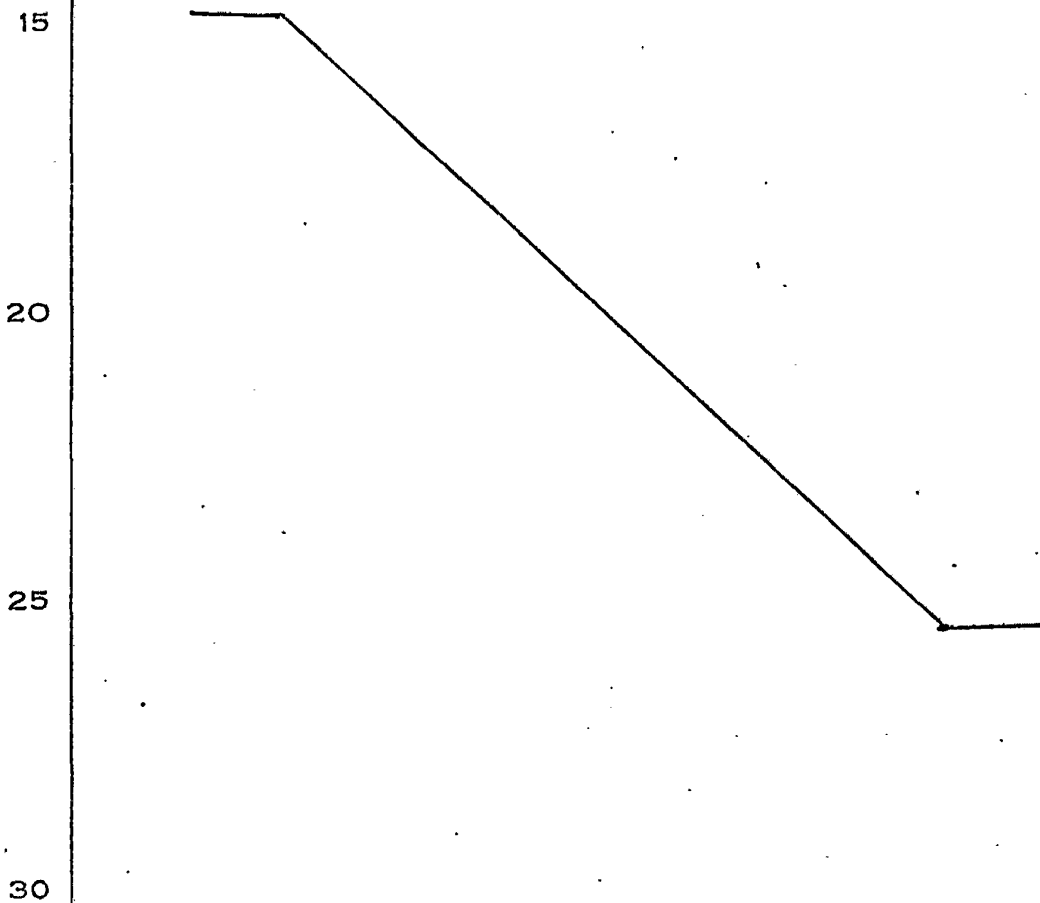
Una chapa de acero que tenía un espesor de 1,6 mm se calentó a 350°C y se sumergió completamente durante 2 segundos en un depósito que contenía resina de PSF en polvo que tenía un tamaño de partícula de 20 a 200 micras (RYTON PPs-P-2, marca de fábrica de un producto de la Phillips Petroleum Company). Se retiró del depósito para fusionar el PSF y formar un recubrimiento que tenía un espesor de 200 a 250 micras.

30

La chapa de acero recubierta se dejó enfriar

1 hasta cada una de las "temperaturas previas al enfriamiento  
rápido" tabuladas más adelante, y se enfrió rápidamente se-  
gún las "condiciones de enfriamiento rápido" que se tabu-  
lan igualmente. El producto enfriado rápidamente se curó  
5 después a 370°C durante 90 minutos en una estufa del tipo  
de aire caliente circulante. También se muestra en la ta-  
bla siguiente el estado del recubrimiento en cada producto.

El estado del recubrimiento se valoró según una  
escala desde "bueno", que significa que el recubrimiento  
10 está en buen estado, "regular", que significa que hay poca  
formación de grietas, y "deficiente", que significa que  
hay considerable formación de grietas.



Temperatura prevista al enfriamiento rápido, °C	Condiciones de enfriamiento	Color de la resina antes del curado	Estado del recubrimiento tras el curado								
300	Sumergido en agua a 20°C durante los tiempos que se indican a continuación y dejado enfriar hasta la temperatura ambiente.										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="391 1086 582 1220">Tiempo de inmersión, seg.</th> <th data-bbox="582 1086 1061 1220">Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="391 1220 582 1288">1</td> <td data-bbox="582 1220 1061 1288">220</td> </tr> <tr> <td data-bbox="391 1288 582 1355">2</td> <td data-bbox="582 1288 1061 1355">166</td> </tr> <tr> <td data-bbox="391 1355 582 1467">8</td> <td data-bbox="582 1355 1061 1467">41</td> </tr> </tbody> </table>	Tiempo de inmersión, seg.	Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua °C	1	220	2	166	8	41	Pardo Pardo oscuro Negro	Deficiente Regular Bueno
	Tiempo de inmersión, seg.	Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua °C									
	1	220									
2	166										
8	41										
Sumergido en agua a 100°C durante 10 segundos, y dejado enfriar hasta temperatura ambiente. (Inmediatamente después de retirarla del agua, la temperatura de la resina era de 102°C)	Negro	Bueno									
Enfriamiento al aire (enfriamiento espontáneo). Se requirió un período de 13 minutos hasta que la temperatura de la resina descendió a 100°C	Pardo	Deficiente									

Temperatura previa al enfriamiento, rápido °C	Condiciones de enfriamiento		Color de la resina antes del curado	Estado del recubrimiento tras el curado
250	Sumergido en agua a 20°C durante los tiempos indicados a continuación, y dejado enfriar hasta temperatura ambiente.			
	Tiempo de Inmersión (seg)	Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua °C		
	1	190		
	2	143		
200	Sumergido en agua a 20°C durante los tiempos indicados a continuación, y dejado enfriar hasta temperatura ambiente.			
	Tiempo de inmersión (seg)	Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua °C		
	1	145		
	2	113		
150	Sumergido en agua a 20°C durante los tiempos indicados a continuación, y dejado enfriar hasta temperatura ambiente.			
	Tiempo de Inmersión (seg)	Temperatura de la resina inmediatamente después de retirarla del agua, °C		
	2	87		
8	31			

## REIVINDICACIONES

1  
5 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:

10 1ª.- Un método mejorado para formar un revestimiento de poli(sulfuro de fenileno) sobre la superficie de un sustrato metálico, que comprende fusionar un polvo de poli(sulfuro de fenileno) a la superficie del sustrato de metal y después curar la resina bajo calor, en el que la mejora comprende enfriar rápidamente la resina de poli(sulfuro de fenileno) fusionada para solidificarla, y después curar la resina por acción del calor.

15 2ª.- El método según la reivindicación 1ª, en el que la resina de poli(sulfuro de fenileno) fusionada a una temperatura superior a su punto de fusión se enfría rápidamente a 110°C o menos en no más de 10 segundos antes de que su temperatura descienda a menos de 250°C.

20 3ª.- El método según la reivindicación 2ª, en el que la resina se enfría rápidamente antes de que su temperatura descienda a menos de 280°C.

25 4ª.- El método según la reivindicación 1ª, en el que el enfriamiento rápido se efectúa sumergiendo el sustrato de metal, que tiene la resina de poli(sulfuro de fenileno) fusionada, en agua mantenida a una temperatura de 100°C o inferior.

30 5ª.- Un método mejorado para formar un revestimiento de poli(sulfuro de fenileno) sobre la superficie de un sustrato metálico.

1

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

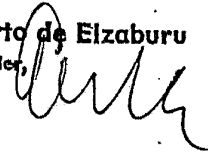
5

Madrid, 04 JUN 1977

P.A.

10

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



15

20

25

GM.

30