



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	45 697 4 <sup>1</sup>
	22	FECHA DE PRESENTACION	18 de Marzo de 1.977

PATENTE DE INVENCION

F.C. 20.VII.78

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 II 691.6-43	19.3.76	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "MEDIOS PULVERIFORMES DE REVESTIMIENTO"
--

71 SOLICITANTE (S) CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-4370 MARL (Alemania) Kreis Recklinhausen
---

72 INVENTOR (ES) FAMNS-JORG BAX, JORN RUTER y ROLAND FEINAUER
--

73 TITULAR (ES) CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT
--

74 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Abogado y Agente Oficial de la Propiedad Industrial.-
---

Concedido el Registro de acuerdo con el artículo 17 de la Ley de Patentes de Invención y según el contenido de la memoria adjunta. SE AUTENTICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA.

20 JUL. 1978

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a medios pulveriformes de revestimiento para el recubrimiento de superficies metálicas a elevadas temperaturas y que consta de co-poliésteres saturados, termoplásticos y de moléculas superiores, que se obtienen mediante la condensación de ácido tereftálico, así como otros ácidos bicarbónicos con 1.4-butandiol y, si fuese, necesario otros dioles, así como los aditivos y sustancias adicionales convencionales.

Tales medios de revestimiento se emplean para la fabricación de revestimiento similares a barnices, de metales en los procedimientos de sinterización de plástico fluidizado, metalización con llama o recubrimiento electrostático de polvo. Dichos revestimientos se destacan por su buena dispersión, excelente adhesión y una elevada resistencia a las sollicitaciones de impacto.

Ya se conoce el empleo de polvos de co-poliésteres termoplásticos parcialmente cristalinos o amorfos respectivamente para la producción de revestimientos según el procedimiento de sinterización de plástico fluidizado, metalización con llama o recubrimiento electrostático de polvo. Sin embargo la práctica ha demostrado que tales medios pulveriformes de revestimiento, aparte de sus buenas propiedades, tienen también grandes desventajas.

Se describen los medios de revestimiento a base de copoliésteres termoplásticos amorfos, por ejemplo en la memoria de patente británica nº 1.029.136, así como en la memoria de patente alemana nº 1.222.205. En la memoria de patente británica se describen co-poliésteres a base de ácido tereftálico, etilenglicol y neopentilglicol, en los que en relación al componente de diol, el porcentaje de neopentilglicol se eleva a 30 - 50% en Moles. Según la memoria de patente alemana 1.222.205, se presentan entre otras cosas para la producción de revestimientos, los poliésteres a base de ácido tereftálico y 1.4-dihidroxi-metilciclohexano, modificados por medio de ácido succínico o neopentilglicol. Se pueden obtener recubrimientos transparentes, similares al barniz, con los medios de revestimiento producidos a base de aquellos, con una buena adhesión y alto brillo. Sin embargo un gran inconveniente consiste

en la falta de resistencia a las sollicitaciones por impacto de dichos revestimientos. En caso de espesores más elevados de capa y sollicitaciones mecánicas, éste se exterioriza mediante la formación de grietas y una deficiente penetración por impacto y el aparato Erischsen. Además los medios de revestimiento pulveriformes y amorfos tienden a formar grumos en caso de que se almacenen a una temperatura algo superior a la del ambiente.

5.

Por consiguiente debe considerarse como insuficiente la estabilidad de almacenaje de los medios amorfos de revestimiento.

10.

En cambio los co-poliesteres termoplásticos, parcialmente cristalinos, a base de poli (etilenteraftalato) o poli (butilenteraftalado) proporcionan medios pulveriformes de revestimiento con una buena estabilidad de almacenaje. Así pues, conforme a la memoria de patente británica 676.372 se pueden emplear copoliesteres con en relación al componente de ácido aproximadamente 70 % en Moles de ácido tereftálico y aproximadamente 30 % en Moles de un ácido bicarbónico alifático y etilenglicol, como medios de revestimiento.

15.

En la memoria de patente alemana nº 1.905.825 se describen medios pulveriformes de revestimiento, a base de copoliesteres de ácido tereftálico, ácido isoftálico, etilenglicol y 1.3 propandiol. Por la memoria de patente alemana 2.124.808 se conocen otros medios pulveriformes de revestimiento de copolíesteres, a base de ácido tereftálico y etilenglicol, modificados con 5 % Moles de 2.2-Di / (d-hidroxietoxi)fenil/-propano. Los revestimientos hechos a base de estos polvos de poliester tienen una elevada dureza, pero su adhesión y penetración por impacto son malas. No se puede obtener una mejora suficiente enfriándolos en agua fría.

20.

25.

Por otra parte se describen en la memoria de patente alemana 2.346.559, unos medios pulveriformes de revestimiento a base de co-poliesteres parcialmente cristalinos que contienen en la parte de ácido bicarbónico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y/o un ácido bicarbónico alifático y, como diol, 1.4-butandiol. Los revestimientos hechos a base de dichos poliesteres, tienen una buena adherencia, perfecta flexibilidad y adecuada penetración

30.

Erichsen. Sin embargo no se ha podido conseguir tampoco en el caso de estos revestimientos hechos a base de dichos polvos de co-poliésteres, una suficiente penetración por impacto, tal como se indicará a continuación en los ejemplos comparativos. A y B.

5. La presente invención tuvo por objeto encontrar un medio pulveriforme de revestimiento a base de poliésteres saturados y termoplásticos, de moléculas superiores, y que sirvan para producir revestimientos a prueba de impactos sin que se pierda la buena adhesión y el alto brillo.  
Dicho cometido fué solucionado por el hecho de que van contenidos,  
10. en el componente de ácido del poliéster y como otros ácidos bicarbónicos, 10 a 60 % en Moles de ácidos bicarbónicos, cicloalifáticos, así como 0 - 20 % en Moles de ácido bicarbónicos alifáticos, con 2 a 12 átomos C en la cadena de carbonos. Preferentemente van contenidos 20 - 50 % en Moles de ácidos bicarbónicos cicloalifáticos y 0 a 10 % en Moles de ácidos bicarbónicos alifáticos.  
15. Como ácidos bicarbónicos cicloalifáticos hay que mencionar el ácido hexadroftálico, el ácido hexahidroisoftálico y preferentemente el ácido hexahidrotereftálico.  
Bajo ácidos bicarbónicos alifáticos con 2 a 12 átomos C en la cadena  
20. de carbonos se entienden entre otros los ácidos bicarbónicos, tales como por ejemplo el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adipínico, el ácido pimelínico y el ácido suberínico. Se utilizan preferentemente el ácido dodecánico, el ácido azelaico y el ácido sebarínico.  
25. Si fuese necesario podrían utilizarse también los derivados de los ácidos bicarbónicos que forman ésteres.  
El componente de diol consta preferente y exclusivamente de 1.4-butan-  
diol. Sin embargo, si fuese necesario, se pueden reemplazar hasta 40% en  
Moles del 1.4-butan-  
30. diol por medio de diols cicloalifáticos y/o alifáticos con 2 a 12 átomos C en la cadena de carbonos.

Como dioles cicloalifáticos se utilizan por ejemplo 1.4-dihidroxi-  
ciclohexano, 1.3-dihidroxi-metilciclohexano, 1.2-dihidroxi-metilciclohexano,  
cis- o trans-quinita, bis-(hidroxi-metil)-tricyclo 5.2.1.02.5/ decano. Como  
dioles alifáticos se pueden emplear por ejemplo el etilenglicol, 1.3-propan-  
5. diol, 1.2-propandiol, neopentilglicol, 1.6-hexandiol, 1.12-dodecandiol.

El procedimiento para la producción de los co-poliésteres no es objeto  
de la presente invención y se puede llevar a cabo análogamente a la obten-  
ción de polietilentereftalato. Por ejemplo, se utiliza en principio los  
ésteres dimetilicos y los dioles, y previa adición de un catalizador adecua-  
do, se lleva a cabo en primer lugar una transesterificación, para ejecutar  
10. a continuación una policondensación, siguiendo calentando al vacío. Tales  
procedimientos de fabricación han sido descritos por Sorensen y Campbell.  
(Preparative methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, Inc.,  
Nueva York, 1961, S. 111-127; Manual de Plásticos, Tono 8 (Poliéster), Edi-  
15. torial Carl Hanser, Munich 1.973 página 697).

Los co-poliésteres tienen una reducida viscosidad específica de 0,5 a  
1,2, preferentemente de 0,7 a 1,0 dl/g. (Se determina la reducida viscosi-  
dad específica  $\eta_{red}$  por medio de una solución al 0,2% en una mezcla de  
60/40 de fenol/1.1.2.2.-tetracloreto a 25° C) .

20. Los medios pulveriformes de revestimiento, según la presente invención,  
pueden contener los aditivos y sustancias auxiliares convencionales, tales  
como por ejemplo pigmentos, dispersantes, estabilizadores, medios nucleizado-  
res, nucleizadores, etc.

25. Para la producción de los medios pulveriformes de revestimiento, según  
la presente invención, se pueden pulverizar los granulados de co-poliésteres  
en la forma ya conocida, a bajas temperaturas empleando nitrógeno líquido  
como refrigerantes. También se pueden mezclar los granulados de poliéster  
en primer lugar y de acuerdo con los métodos también conocidos, con los  
aditivos y sustancias auxiliares convencionales. A continuación se funde  
30. la mezcla en una extrusionadora, granulándose. A continuación se pulverizan

los granulados obtenidos de esta forma refrigerándolos a bajas temperaturas.

Otro procedimiento de mezcla y producción de polvo se describe en las memorias de patente alemanas 2.253.361 y 2.335.876. Los polvos producidos según dicho procedimiento se pueden utilizar también como medios de revestimiento.

5.

Los medios pulveriformes de revestimiento, según la presente invención, pueden aplicarse de acuerdo con los procedimientos de sinterización de plástico fluidizado, metalización con llama o recubrimiento electrostático, a piezas metálicas. En este caso las temperaturas de fusión oscilan entre aproximadamente 200 y 400° C.

10.

Con los medios de revestimiento hechos de acuerdo con la presente invención, se obtienen unos revestimientos de buena dispersión, de alto brillo o mates según el procedimiento de enfriamiento utilizado, con una excelente adhesión y alta penetración por impacto.

15.

Ejemplos:

Determinación de las propiedades mecánicas.

1)

Se determina la penetración Erichsen según DIN 53.156 .

2) Se averigua la penetración por impacto según el siguiente método: Una chapa, con un espesor de 1 mm., arenada y recubierta con el medio de revestimiento, es deformado por una pesa de caída de 7,6 Kgs., con punta cónica. Como penetración por impacto se indica la altura de caída a la que todavía no se produzca ni la formación de grietas ni un desprendimiento del revestimiento.

20.

25.

Aplicación del medio de revestimiento.

En los ejemplos se producen unos recubrimientos metálicos según el procedimiento de sinterización de plástico fluidizado, de acuerdo con la memoria de patente alemana 933.019. Para estos efectos se calienta hasta 350° C una chapa de acero, con un espesor de 1 mm., arenada y desengrasada por acetona, introduciéndola durante 2 segundos en el lecho fluidizado. Una vez

30.

que se haya fundido el polvo se enfría mediante aire la chapa recubierta o mediante agua fría. En este caso se producen recubrimientos mates o de alto brillo.

Los ejemplos indicados con letras no forman parte de la presente invención.

5.

Ejemplo 1

Un copoliéster parcialmente cristalino, a base de 60 % en Moles de ácido tereftálico, y 40% en Moles de ácido hexahidrotereftálico, en relación a la cantidad total de ácidos, así como de 1.4-butandiol ( $\eta_{red} = 0,78$  dl/g) fué mezclado en el mezclador rápido con 1 % de N.F.I.-hexametileno-bis (3.5-di-t-butyl-4-amida de ácido hidroxilpropionico). Después de la extrusión a 190 - 220 ° C y la granulación se molió la mezcla refrigerándola con nitrógeno líquido, en un molino por rebotamiento. Para el recubrimiento se empleó una fracción de grano de 63 a 300  $\mu$ m.

10.

15. El revestimiento enfriado por agua tuvo las siguientes propiedades:

Penetración Erichsen : superior a 10 mm.

Penetración por impacto : 300 - 400 mm/ 7.6. Kgs.

Ejemplo 2.

Un co-poliéster parcialmente cristalino, a base de 60 % en Moles de ácido tereftálico, 30% en moles de ácido hexahidrotereftálico, 10 % en Moles de ácido dodecánico, en relación a la parte total de ácidos, así como de 1.4-butandiol ( $\eta_{red} = 0,96$  dl/g), fué convertido en un polvo tal como se indica en el ejemplo 1, pero sin aditivos. El recubrimiento obtenido con dicho medio de revestimiento, tuvo las siguientes propiedades:

25.

Penetración Erichsen : Superior a 10 mm.

Penetración por impacto : Superior a 1600 mm/ 7,6 Kgs.

Ejemplo 3

En un co-poliéster, compuesto según el ejemplo 2, se introdujeron en un mezclador rápido y por medio de una mezcla madre, 10% de dióxido titánico,

30.

1% de N.N'-hexametilen-bis(3.5-di-t-butyl-4-amida de ácido hidroxi-fenil-propiónico) y 0,5 % de ester poliacrílico. Después de la extrusión, molien-  
da en frío y cribado, se produjo, con arreglo al ejemplo 1, un revestimien-  
to que tenía las siguientes propiedades.

5. Penetración Erichsen : Superior a 10 mm.  
Penetración por impacto : Superior a 1600 mm/ 7,6 Kgs.

Ejemplo 4.

10. Un co-poliéster parcialmente cristalino, a base de 70 % en Moles de ácido tereftálico, y 30 % en Moles de ácido hexahidrotereftálico, en rela-  
ción a la cantidad total de ácidos, así como 90 % en Moles de 1.4-butandiol y 10 % en Moles de 1.4-dihidroximetilciclohexano, en relación a la cantidad total de dioles ( $\eta_{red} = 0,99$  dl/g), fué convertido según el ejemplo 1, en polvo. El revestimiento aplicado, previa refrigeración por aire, tuvo las siguientes propiedades:

15. Penetración Erichsen : Superior a 10 mm.  
Penetración por impacto : 800 - 1000 mm/ 7,6 Kgs.

Ejemplo A (Memoria de patente alemana 2.045.914, Ejemplo 3)

20. Un co-poliéster parcialmente cristalino, a base de 70 % en Moles de ácido tereftálico y 30 % en Moles de ácido isoftálico, en relación a la concentración total de ácidos, así como de 1.4-butandiol ( $\eta_{red} = 0,85$  dl/g) fue transformado al igual que en el ejemplo 1 en polvo. De este polvo, conforme al ejemplo 1, se produjo un revestimiento metálico con las siguientes propiedades:

25. Penetración Erichsen : 10 mm.  
Penetración por impacto : Inferior a 100 mm/ 7,6 Kgs.

Ejemplo B (Memoria de patente alemana 2.346.559, Ejemplo 2)

30. Un co-poliéster parcialmente cristalino, a base de 70% en Moles de ácido tereftálico, 25 % en Moles de ácido isoftálico y 5 % en Moles de ácido acelaico, en relación a la concentración total de ácidos, así como de 1.4-butandiol ( $\eta_{red} = 0,9$  dl/g) fué transformado según el ejemplo 1

en polvo. El recubrimiento hecho con dicho polvo según el ejemplo 1, tuvo las siguientes propiedades:

Penetración Erichsen : Superior a 10 mm.  
Penetración por impacto : Inferior a 100 mm/7,6 Kgs.

5.

= . =

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud alemana número P 26 11 691.6-43, depositada el día 19 de Marzo de 1976, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

15. 1.- Procedimiento para la preparación de medios pulveriformes de revestimiento para recubrir superficies metálicas a elevadas temperaturas, del tipo que comprenden de un co-poliésteres saturado, termoplástico, de moléculas superiores, obtenido por condensación de ácido tereftálico, y de otros ácidos bicarbónicos con 1.4-butandiol y, eventualmente otros dioles, con los aditivos y sustancias auxiliares convencionales, caracterizado porque en la reacción formando el co-poliéster, además del ácido tereftálico citado se utilizan como otros ácidos bicarbónicos entre 10-60% en Moles de ácido bicarbónicos cicloalifáticos, y 0 - 20 % en Moles de ácidos bicarbónicos alifáticos con 2 a 12 átomos C en la cadena de carbonos.

20. 25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, - caracterizado porque más especialmente la reacción formadora de copoliéster citada se lleva a cabo con los otros ácidos bicarbónicos en proporciones del 20 - 50 por ciento en Moles de ácidos bicarbónicos cicloalifáticos, y --

0 - 10 por ciento en Moles de ácidos bicarbónicos alifáticos.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para su realización se seleccionan como otros ácidos bicarbónicos en la componente de ácidos del poliéster, el ácido hexahidrotereftálico y como ácido bicarbónico alifático el ácido dodecánico.

10. 4.- Procedimiento para la preparación de medios pulveriformes de revestimiento para recubrir superficies metálicas a elevada temperatura.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 18 de Marzo de 1977

CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

p.a.

JAIMÉ ISERN

P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO