

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

19 ES 11 462507 10 A1  
21  
22 FECHA DE PRESENTACION  
21-9-77

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
76/28415	22-9-76	Francia
77/14039	9-5-77	"
77/21240	11-7-77	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D; C08L	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
"UN PRCCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN REVESTIMIENTO RETICULADO CON SUPERFICIE TEXTURIZADA NO BRILLANTE"

71 SOLICITANTE (S) (R 2404/A1/A2)  
RHÔNE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
22, avenue Montaigne, 75-París (8ème), Francia

72 INVENTOR (ES)  
Jacques MEYER y Daniel BERNELIN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.576)

LFG 20 JUN 1978

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR QUALITY

1 - La invención se refiere a composiciones saturadas reticulables y a un procedimiento para su preparación, y aquélla se refiere más particularmente a composiciones utilizables como ligantes de pintura en polvo.

5 En la industria de las pinturas es conocida la utilización de composiciones saturadas que se presentan en forma pulverulenta cuyo ligante puede estar constituido por una resina poliéster o una resina epoxídica asociada generalmente con un reticulante. Cuando se asocia a la  
10 resina de poliéster un reticulante que presenta funciones anhídrido de ácido y/o ácido o funciones isocianato enmascarado o compuestos procedentes de la hexametilolmelamina, el poliéster contiene predominantemente funciones hidroxilo. Si el poliéster reticulable se utiliza sin reticulante,  
15 aquél se policondensa consigo mismo durante la utilización ulterior, y por consiguiente los contenidos de funciones hidroxilo y carboxilo están sensiblemente equilibrados. Si el ligante de la composición contiene una resina epoxídica reticulable, ésta se asocia con un reticulante que presente funciones anhídrido de ácido y/o ácido.  
20

Las composiciones para pintura en polvo contienen habitualmente cargas pigmentarias, variando muy ampliamente la relación entre la carga y el ligante, coadyuvantes específicos tales como agentes extendedores, catalizadores, y colorantes. La preparación de estas composiciones comprende habitualmente la preparación separada del  
25 ligante y del reticulante, facultativamente su mezcla por fusión a una temperatura inferior a la temperatura a la que reaccionan estos dos compuestos, la mezcla por fusión  
30 de los componentes constitutivos del ligante con las car-

1 - gas y coadyuvantes a una temperatura baja y luego la mo-  
lienda de la mezcla resultante y la selección de un corte  
granulométrico. La composición final se pulveriza segui-  
damente sobre un objeto metálico, generalmente con ayuda  
5 de una pistola electrostática, y después de ello el obje-  
to revestido de polvo se lleva, en estufa, a una tempera-  
tura que favorece la fusión y la extensión de la composi-  
ción y luego la reticulación del ligante. Se obtiene de  
esta manera un revestimiento liso y brillante que presen-  
10 ta propiedades físicas favorables. Ahora bien, la indus-  
tria de la pintura exige cada vez más composiciones sus-  
ceptibles de proporcionar, después de la cochura, una su-  
perficie texturada no brillante, mate o satinada. Un pro-  
cedimiento conocido para llegar a este resultado consiste  
15 en general en introducir en la composición, además de las  
cargas pigmentarias, al menos una carga mineral de reparto  
granulométrico seleccionado en función del efecto buscado.  
En muchos de los aspectos, este procedimiento presenta in-  
convenientes importantes, y especialmente: una proporción  
20 de carga elevada perjudicial para la buena extensión del  
ligante y que puede en el límite provocar una falta de co-  
hesión de la película de pintura, propiedades mecánicas  
deficientes, defectos de adherencia acusados, una resis-  
tencia mediocre a los disolventes y al envejecimiento. Por  
25 otra parte, la patente de la RFA nº 2.351.176 describe una  
composición de revestimiento por polvo a base de una resi-  
na de poliéster saturada termoplástica que contiene partí-  
culas de ésteres de celulosa, destinada a proporcionar por  
fusión un revestimiento de superficie mate y texturizada;  
30 pero esta composición no está reticulada, exige una tempe-

1 ratura de coadura elevada y el contenido en ésteres de ce-  
lulosa es muy alto, lo que hace que el revestimiento obte-  
nido sea sensible a los disolventes habituales. La indus-  
5 tria busca, por tanto, composiciones utilizables como li-  
gantes de pinturas en polvo que proporcionen un revesti-  
miento reticulado de superficie texturizada no brillante  
y que no presente los defectos e insuficiencias de las --  
composiciones conocidas.

El objeto de la invención es proporcionar compo-  
10 siciones en polvo reticulables a temperaturas que no sobre-  
pasen 220°C que permiten obtener revestimientos reticula-  
dos que presentan una superficie texturizada y no brillan-  
te, una excelente resistencia a los disolventes, a los --  
agentes atmosféricos y a los rayos ultravioleta, y una re-  
15 sistencia satisfactoria a la flexión, al impacto y a la  
embutición.

Las composiciones de la invención comprenden al  
menos un ligante constituido por al menos una resina sa-  
turada de poliéster reticulable o epoxídica reticulable  
20 asociada a un reticulante con funciones anhídrido de áci-  
do y/o ácido, o por al menos una resina saturada de poliés-  
ter reticulable asociada a un reticulante con funciones  
isocianato enmascarado, encontrándose las funciones de di-  
cho reticulante en cantidad sensiblemente estequiométrica  
25 con relación a las funciones de la resina, siendo dicho  
ligante una masa homogénea obtenida mezclando por fusión  
sus constituyentes, y se caracterizan por el hecho de que  
el ligante comprende restos carboxilato de metal de valen-  
cia igual o superior a dos.

30 Las resinas saturadas reticulables de la inven-

1 - ción se seleccionan entre resinas de poliéster saturado y resinas epoxídicas.

Los poliésteres constitutivos de las composiciones son productos conocidos y se preparan según procedimientos conocidos por reacción de un ácido aromático dicarboxílico o de uno de sus ésteres de alcohol inferior con un dialcohol en proporciones seleccionadas según los índices de ácido y de hidroxilo deseados para la resina. Como ácido dicarboxílico aromático, se pueden utilizar -- más particularmente el ácido tereftálico o el ácido isoftálico, solos o en mezcla o conjuntamente con ácidos alifáticos dicarboxílicos saturados como el ácido adípico o el ácido sebáico. Además, se pueden asociar a los ácidos dicarboxílicos poliácidos saturados de funcionalidad superior a dos con el fin de ramificar parcialmente el poliéster sin que el mismo se vuelva infusible. Como ejemplo de ácido con funcionalidad superior a dos, se puede utilizar el ácido o el anhídrido trimelítico, piromelítico, butanotetracarboxílico. Entre los dialcoholes que se pueden utilizar para obtener el poliéster, se pueden citar a título de ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol, dialcoholes con puente de éter tales como el dietilenglicol y el dipropilenglicol; los butanodiolos, el dihidroxiéter del bisfenol A, el bisfenol A hidrogenado, el neopentilglicol, utilizándose estos dialcoholes solos o en mezcla. Además, se pueden asociar a los dialcoholes precedentes polialcoholes de funcionalidad superior a dos tales como la glicerina, el trimetilolpropano, el trihidroxiéter isocianurato, y la pentaeritrita. Es absolutamente evidente que la proporción de poliácido o de polialcohol de

1 funcionalidad superior a dos debe ser tal que la misma no  
conduzca a una reticulación avanzada y por consiguiente a  
una infusibilidad del poliéster durante su preparación.  
La proporción máxima de monómero de funcionalidad superior  
5 a dos está definida por la ley de Flory en función del  
avance de la reacción (véase, a este objeto, T. Alfrey,  
"Mechanical Behaviour of high polymers - Interscience Pu-  
blishers - vol. VI - pág. 268).

De una manera general, los poliésteres satura-  
10 dos utilizados en las composiciones de la invención son  
masas sólidas cuyo punto de reblandecimiento determinado  
según el método del anillo y la bola está comprendido en-  
tre 50°C y 130°C, y presentan un índice de hidroxilo com-  
prendido entre 40 y 200, más particularmente entre 50 y  
15 180, y un índice de ácido inferior a 10. Las composicio-  
nes de la invención no se limitan a la utilización de un  
poliéster saturado único, sino que las mismas comprenden  
igualmente la utilización conjunta de dos o varios de los  
poliésteres anteriores.

20 Las resinas epoxídicas constitutivas de la in-  
vención son productos conocidos de condensación de un di-  
fenol tal como el 2,2-(4-hidroxifenil)-propano y de una  
epihalohidrina tal como la epiclorhidrina, y se preparan  
según procedimientos conocidos. Las resinas epoxídicas  
25 utilizadas en las composiciones de la invención son masas  
sólidas cuyo punto de fusión determinado según el método  
del anillo y la bola está comprendido entre 50°C y 120°C,  
y cuyo índice de epóxido está comprendido entre 400 y  
1500.

30 Los reticulantes constitutivos de las composi-

1 - ciones de la invención son compuestos que presentan grupos que reaccionan con los grupos reactivos de las resinas anteriores.

5 En el caso en que se utiliza como resina constitutiva de la composición una resina de poliéster saturado anteriormente definida, el reticulante correspondiente -- presenta:

- a) o bien funciones anhídrido de ácido y/o ácido
- b) o bien funciones isocianato enmascaradas.

10 Como reticulante con función anhídrido de ácido y/o ácido, se utiliza habitualmente el producto de la reacción de un compuesto que contiene al menos una función anhídrido de ácido y al menos una función carboxílica o bien al menos tres funciones carboxílicas de las cuales  
15 al menos dos son susceptibles de formar un anhídrido de ácido tales como por ejemplo el ácido tricarbálico, el anhídrido trimelítico, el dianhídrido piromelítico, el -- ácido butanotetracarboxílico, con un dialcohol alifático que contiene de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales reticulantes se describen en la solicitud de patente  
20 francesa nº 75.42685. En el caso de la utilización del anhídrido trimelítico como compuesto reactivo para la preparación del reticulante, la relación molar del anhídrido trimelítico al dialcohol alifático puede variar de 2/1 a  
25 2/1,8. La reacción del anhídrido trimelítico se efectúa a una temperatura comprendida entre 180 y 250°C hasta el final del desprendimiento de agua. El producto de reacción está constituido por una mezcla de dianhídrido con funciones éster y de productos con funciones ácido. El  
30 punto de reblandecimiento del producto de reacción está

1 comprendido entre 80°C y 130°C, con preferencia entre ---  
100°C y 120°C. Como reticulante con funciones isocianato  
enmascaradas se pueden utilizar componentes tales como el  
5 producto de reacción del toluileno-diisocianato con un poli-  
alcohol tal como el etilenglicol, el trimetilolpropano,  
la pentaeritrita, y luego con la  $\epsilon$ -caprolactama; el pro-  
ducto de reacción del isoforonadiisocianato (vendido co-  
mercialmente por la Sociedad VEBA) con un polialcohol tal  
10 como el etilenglicol, la glicerina, el trimetilolpropano  
y luego con la  $\epsilon$ -caprolactama. Estos productos se prepa-  
ran habitualmente añadiendo progresivamente, en atmósfera  
de gas neutro, el polialcohol al isocianato calentado en-  
tre 80°C y 100°C al mismo tiempo que se enfría para mante-  
ner la temperatura en el interior del reactor inferior a  
15 100°C, y manteniendo la mezcla resultante una hora a 100°C  
después del final de la adición del polialcohol, e intro-  
duciendo después progresivamente en la mezcla de reacción,  
la  $\epsilon$ -caprolactama sólida en cantidad estequiométrica con  
relación a las funciones isocianato libres restantes, de  
20 tal modo que la temperatura no sobrepase los 125°C en el  
reactor. Se mantiene a continuación la mezcla de reacción  
una hora más a 125°C, y luego se vierte el producto visco-  
so obtenido y se enfría para obtener una masa sólida cuyo  
punto de reblandecimiento por el método del anillo y la  
25 bola está comprendido entre 70°C y 130°C.

En el caso en que se utiliza como resina consti-  
tutiva de la composición de la invención una resina epoxi-  
dica anteriormente definida, el reticulante correspondien-  
te está constituido por uno de los reticulantes con fun-  
30 ciones anhídrido de ácido y/o ácido anteriormente defini-

1 dos.

Las composiciones de la invención contienen además de la resina saturada reticulable y el reticulante anteriormente definidos, restos carboxilato de un metal de valencia igual o superior a dos. Según la invención, el radical ácido orgánico que constituye los restos carboxilato de metal de valencia igual o superior a dos no está particularmente limitado, y el mismo es de naturaleza alifática, aromática o ciclánica, estando comprendido el número de carbonos del radical entre 2 y 25, más particularmente entre 6 y 20. El radical orgánico puede ser mono-ó policarboxílico. Como radicales orgánicos carboxílicos se prefiere utilizar más particularmente los radicales undecanoico, esteárico, acetilacetónico, nafténico, y ftálico. En una variante preferida, el radical orgánico está constituido por el reticulante con función anhídrido de ácido y/o ácido, y los restos carboxilato de metal de valencia igual o superior a dos se obtienen por reacción de todo o parte de dicho reticulante con un compuesto mineral reactivo de un metal de valencia igual o superior a dos. Con preferencia, dicho compuesto reactivo mineral de un metal es su óxido o su hidróxido. El compuesto reactivo mineral del metal se seca previamente a una temperatura tal que aquél no pierda su reactividad durante su utilización con el reticulante. A título de ejemplo, el compuesto puede secarse a 120°C durante dos horas.

Según esta variante de la invención, se hace reaccionar todo o parte de dicho reticulante con dicho compuesto reactivo de metal. Para hacer esto, se pone el reticulante en un reactor provisto de agitador y de medios

1 de calentamiento y se funde aquél a una temperatura com-  
prendida entre 170°C y 220°C, con preferencia entre 180  
y 200°C. Después de ello, se introduce el compuesto mine-  
5 ral reactivo de metal secado como se ha indicado anterior-  
mente. Se mantiene a continuación la temperatura mientras  
que se agita el contenido del reactor durante un tiempo  
preferiblemente mayor de 1 hora. El producto resultante,  
a continuación, se vierte, enfría y muele. En una varian-  
te, es posible hacer reaccionar sólo una fracción del re-  
10 ticulante, y en este caso dicha fracción representa prefe-  
riblemente al menos el 50% en peso del reticulante total  
de la composición. La naturaleza del metal de valencia  
igual o superior a dos, constitutivo de los restos carbo-  
xilato metálicos precedentes, no está limitada particular-  
15 mente, pero por razones prácticas y económicas se prefie-  
re utilizar más particularmente el calcio, el zinc, el mag-  
nesio, el plomo, el aluminio, y la relación en peso de la  
sal metálica arriba definida, expresada en metal, a la re-  
sina saturada reticulable en las composiciones de la in-  
20 vención está comprendida entre 0,1/100 y 1,5/100, prefe-  
rentemente entre 0,3/100 y 1,0/100.

En una variante de acuerdo con la invención, las  
composiciones constituidas de al menos una de dichas resi-  
nas saturadas de poliéster, del reticulante, y que contie-  
25 nen restos carboxilato metálicos definidos anteriormente,  
contienen además una fracción orgánica infusible a 150°C  
obtenida a partir de al menos uno de dichos poliésteres o  
de al menos uno de dichos poliésteres y de dicho reticu-  
lante.

30 En una primera variante, dicha fracción orgánica

1 - infusible a 150°C es una fracción cristalina de un poliéster saturado cristalizable y reticulable de la composición. Por poliéster saturado cristalizable y reticulable se entiende un poliéster que no contiene ningún enlace do-

5 ble copolimerizable con monómeros vinílicos obtenido por reacción de un dialcohol simétrico seleccionado entre los alcoholenglicoles no sustituidos de cadena recta tales como el etilenglicol, el trimetilenglicol, el butanodiol-1,4, el hexametilenglicol y los alcoholenglicoles que contie-

10 nen dos sustituyentes alcoholo en los cuales los sustituyentes alcoholo están fijados sobre el mismo átomo de carbono, tales como el neopentilglicol, utilizados solos o en mezcla entre sí, con al menos un ácido dicarboxílico saturado simétrico tales como el ácido succínico, el ácido tereftálico, etc. En un modo de realización preferido,

15 una parte de los reactivos difuncionales anteriores es reemplazada por un reactivo tri- ó polifuncional con funciones hidroxílicas o carboxílicas tales como el trimetilolpropano, el anhídrido trimelítico, el ácido butano-tetra-

20 carboxílico, estando definida la proporción máxima del reactivo polifuncional con ayuda de la teoría de Flory. Se prepara el poliéster cristalizable según procedimientos conocidos de policondensación a una temperatura generalmente superior a 180°C. El enfriamiento rápido de la resina a la temperatura ambiente proporciona una resina amor-

25 fa y vítrea que presenta un punto de reblandecimiento comprendido entre 70°C y 130°C según el método del anillo y la bola. A continuación se provoca una cristalización parcial o total de la resina tratándola térmicamente a una

30 temperatura comprendida entre 80°C y 150°C, con preferen-

1 - cia entre 100°C y 130°C durante tiempos comprendidos ge-  
neralmente entre 1 y 20 horas, con preferencia entre 2 ho-  
ras y 10 horas. Con el fin de acelerar la cristalización  
y modificar la dimensión de los cristalitas, se puede in-  
5 - troducir en la resina en estado fundido antes de tratarla  
térmicamente un compuesto susceptible de desarrollar la  
cristalización tales como microcristales de poliéster de  
la misma naturaleza o productos sólidos finos en forma de  
fibras o de partículas tales como la asbestina. En otra  
10 - variante, se desarrolla la cristalización de la resina en-  
friándola lentamente desde su temperatura de policondensa-  
ción hasta la temperatura ambiente, por ejemplo vertiendo  
la resina líquida en recipientes con un espesor considera-  
ble, del orden de 50 a 150 mm. La aparición de la fase  
15 - cristalina se pone de manifiesto, por ejemplo, por análi-  
sis entálpico diferencial (AED). El poliéster cristaliza-  
do así obtenido se enfría y se muele.

Debe quedar bien entendido que según una varian-  
te preferida de la invención la resina saturada reticula-  
20 - ble de poliéster puede estar constituida por la resina sa-  
turada reticulable y cristalizable que no ha sufrido el  
tratamiento necesario para su cristalización, entrando de  
nuevo desde entonces esta resina saturada reticulable no  
cristalizada en la definición general de las resinas ante-  
riormente mencionadas.  
25 -

En un segundo modo de realización, dicha frac-  
ción infusible a 150°C es una fracción reticulada obteni-  
da a partir de al menos uno de dichos poliésteres satura-  
dos y de dicho reticulante constitutivos de la composición.  
30 - Se prepara la fracción reticulada mezclando en estado fun-

1 - dido el poliéster o uno de los poliésteres de la composi-  
ción con el reticulante o con uno de los reticulantes de  
la composición tales como se han especificado anteriormen-  
te, a una temperatura comprendida entre 90°C y 180°C, con  
5 preferencia entre 110°C y 150°C durante tiempos compren-  
didos entre 1 minuto y 30 minutos. Se sigue la evolución  
de la reticulación por la insolubilidad de la mezcla en  
cloroformo a ebullición. Se vierte y se enfría rápidamen-  
te la mezcla resultante desde la aparición de una materia  
10 insoluble, y a continuación se tritura groseramente.

La relación en peso de la fracción orgánica in-  
fusible a 150°C a la fracción fusible de la resina de po-  
liéster de la invención, puede variar dentro de un amplio  
intervalo de 0,1 a 90 partes para 100 partes de resina fu-  
15 sible a 150°C en función del efecto deseado. Sin embargo,  
la relación preferida está comprendida entre 1 y 20 partes  
para 100 partes de resina fusible a 150°C.

Las composiciones de la invención son reticula-  
bles por poliadición y/o policondensación a temperaturas  
20 comprendidas entre 160 y 220°C durante tiempos que varían  
entre 5 y 40 minutos. La relación en peso de la resina  
saturada al reticulante es variable según el índice de hi-  
droxilo en el caso de una resina de poliéster o del índice  
de epóxido en el caso de una resina epoxídica y de los --  
25 equivalentes de anhídrido y/o de ácido o del equivalente  
de isocianato del reticulante. Habitualmente, la relación  
en peso es tal que existe sensiblemente equilibrio en la  
composición final entre el número de funciones reactivas  
de la resina saturada y el de las funciones reactivas del  
30 reticulante.

1 Las formulaciones para pinturas en polvo que --  
contienen las composiciones de la invención contienen ha-  
bitualmente coadyuvantes clásicos bien conocidos en la in-  
dustria de las pinturas tales como cargas, pigmentos, co-  
5 lorantes. Se pueden incorporar igualmente a dichas for-  
mulaciones agentes extendedores tales como polímeros acrí-  
licos y aceites de silicona.

Los constituyentes del ligante que se presentan  
en forma de polvos groseros y los coadyuvantes y cargas  
10 se mezclan íntimamente por fusión del ligante en un mez-  
clador convencional tal como un mezclador Banbury ó Buss  
a una temperatura que no excede en general de 120°C. Des-  
pués de ello se enfría la mezcla y se muele finamente en  
partículas del orden de 20 a 100 micras, y a continuación  
15 se tamiza. Las mezclas así obtenidas se aplican según --  
procedimientos conocidos tales como el de lecho fluido,  
la pulverización electrostática sobre materiales térmica-  
mente resistentes previamente desengrasados tales como --  
piezas metálicas o cerámicas, y posteriormente se procede  
20 a la reticulación a temperaturas de 150 a 220°C durante 5  
a 40 minutos. El espesor medio del revestimiento obteni-  
do sobre el soporte está comprendido generalmente entre  
30 y 70 micras.

Las composiciones de la invención permiten obte-  
25 ner revestimientos reticulados que presentan una superfi-  
cie texturizada no brillante. El brillo del revestimien-  
to se mide por reflexión de una luz incidente. Dicho bri-  
llo se expresa por la relación en porcentaje de la inten-  
sidad de la luz reflejada, en la dirección normal de re-  
flexión, a la intensidad de la luz incidente en un ángulo  
30

1 de 60° con ayuda del aparato de reflexión de Gardner Labo-  
ratories, siendo un brillo de 0% el de un cuerpo negro y  
siendo un brillo de 94% el de la opalina. Las composicio-  
nes de la invención conducen a revestimientos de superfi-  
5 cie texturizada cuyo brillo así definido está comprendido  
entre 5% y 60%, más particularmente entre 5% y 35%. La  
superficie de revestimiento obtenida presenta una morfo-  
logía diferente de lo que se denomina corrientemente en  
la técnica el fenómeno de "piel de naranja" y que es de-  
10 bido a una tensión defectuosa de la película. Por compa-  
ración, los revestimientos de la técnica anterior que con-  
tienen como ligante un sistema resina-reticulante pero que  
no contienen la sal orgánico-metálica especificada arriba  
presentan, siendo todas las circunstancias restantes igua-  
15 les, un brillo comprendido entre 75% y 85% en tono blanco,  
pudiendo descender este brillo a 65% en el caso de piel de  
naranja y de tensión deficiente de la película de pintura,  
siendo el aspecto de la superficie rizado y no texturiza-  
do como en el caso de las composiciones de la invención.

20 Con el fin de ilustrar mejor la invención, se  
dan a continuación ejemplos que son representativos pero  
no limitantes de la invención, expresándose las partes en  
peso salvo indicación contraria.

25 EJEMPLO 1 : Preparación de las resinas y reti-  
culantes.

A - Preparación de las resinas de poliéster

En la tabla 1, se dan las composiciones molares  
de las diferentes resinas utilizadas, sus índices de ácido  
y de hidroxilo, y los puntos de fusión obtenidos.

30

Tabla 1.- Composiciones y características de las resinas de poliéster utilizadas

Resinas	Componentes (en moles)								Características de las resinas		
	Acido tereftálico	Anhídrido trimelítico	Etilen glicol	Propilen glicol	Neopen tilglicol	Trimetilolpropano	Pentaeritrita	Índice de ácido	Índice de hidroxilo	Punto de fusión (°C)	
A	1	0,33	2					≤ 5	150	78	
A <sub>1</sub>	1	0,33	2					≤ 5	150	160	
B	1			1		0,33		≤ 5	180	75	
C	1			1,15			0,15	≤ 5	180	85	
D	1				1	0,07		≤ 5	50	101	

1 Las resinas se preparan de una manera conocida  
 por reacción de los componentes a 200°C en atmósfera de  
 nitrógeno hasta la obtención de los índices buscados. Des-  
 pués de ello, las resinas se vierten de manera continua  
 5 sobre una banda metálica enfriada en espesores de 4 mm, y  
 se trituran groseramente.

B - Preparación de la resina cristalizada (resi-  
 na A1)

10 Se toman de nuevo por fusión a 200°C en un reac-  
 tor 100 partes de resina A y se les incorporan 0,6 partes  
 de asbestina. Después de homogenización a 200°C, se vier-  
 te la resina en pequeñas cajas metálicas en espesores de  
 50 mm y se llevan las cajitas en estufa a 120°C durante 5  
 horas. Después de este tratamiento térmico de cristaliza-  
 15 ción, se tritura y se muele groseramente la resina obteni-  
 da.

C - Preparación de los reticulantes con función  
 anhídrido

20 Se preparan dos reticulantes (productos E y F) a  
 partir de los compuestos siguientes:

- Tabla 2.- Composición de los reticulantes anhídrido

	Reticulante E	Reticulante F
Anhídrido trimelítico	3 moles	2 moles
25 Etilenglicol	1,5 moles	1,5 moles

30 Se introduce previamente en un reactor barrido  
 con nitrógeno el anhídrido trimelítico, que se lleva a --  
 230°C y luego se introduce en aquél progresivamente el eti-  
 lenglicol manteniendo al mismo tiempo la temperatura en el

1 reactor por refrigeración externa. Dos horas después del fin de la adición, ha cesado el desprendimiento de agua. Se vierte, se enfría, y se muelen los productos.

5 Los índices de ácido obtenidos son los siguientes:

- Tabla 3.- Características de los Reticulantes Anhídrido

	Reticulante E	Reticulante F
10 I <sub>A</sub> en medio acuoso	518	403
I <sub>A</sub> en medio alcohólico	364	250
Punto de fusión (anillo y bola)	110°C	115°C

15 D - El reticulante con funciones isocianato enmascaradas es vendido comercialmente por la Sociedad VEBA bajo la denominación ADDUCT B 1065. Su punto de fusión es de 80°C (reticulante G).

EJEMPLO 2 :

20 En este ejemplo se realizan las composiciones para pinturas en polvo siguientes a partir de los compuestos indicados en la tabla 4 siguiente:

25

30

03097

Tabla 4.- Composiciones para pinturas

Componentes	Composición nº							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Resina A	90	90	90	90	-	-	-	-
Resina B	-	-	-	-	100	100	100	100
Resina A <sub>1</sub>	10	10	10	10				
Reticulante E	28	28	28	28	42	42	42	42
TiO <sub>2</sub> rutilo *	80	80	80	80	80	80	80	80
Estearato de zinc **	0	6	8	10	0	6	8	10
Agente extendedor ***	1	1	1	1	(testigo)	1	1	1

\* Oxido de titanio rutilo: marca comercial KRONOS CL 220, vendido por la Societé Industrielle du Titane.

\*\* Estearato de zinc CS, vendido por la Societé ROUSSELOT.

\*\*\* Modaflow, vendido por la Societé MONSANTO.

1 Se realiza una mezcla íntima de los componentes pulverulentos y seguidamente se extruye la mezcla sobre un mezclador Buss a una temperatura de 100°C. Se enfría la mezcla y se muele luego finamente, tamizándose a conti-  
5 nuación con ayuda de un tamiz de 100 micras de abertura de malla.

El polvo resultante se aplica con ayuda de una pistola electrostática (marca Sames) sobre una placa de acero (desengrasada previamente) de dimensiones 20 cm x 10 cm x 0,08 cm. Esta placa se mantiene luego en estufa a 200°C durante 20 minutos.

Después del enfriamiento, se determinan las propiedades siguientes de la película de pintura:

- 15 - resistencia al impacto: determinada según la norma NFT 30039
- embutición Erichsen: determinada según la norma NFT 30019
- flexión ASTM: determinada según la norma ASTM D 522-60
- 20 - dureza Persoz (segundos): determinada según la norma NFT 30016
- dureza Persoz después de tratamiento con disolvente. Se determina la dureza Persoz después de la inmersión de la probeta en tricloroetileno (marca o) y metiletilcetona (marca □) durante un tiempo de 1 hora.
- 25 - ensayo con MEK: se deposita una gota de metiletilcetona sobre el revestimiento, se frota en este punto con la uña y se anota el tiempo necesario en minutos para arrancar el revesti-
- 30

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

miento.  
- brillo: se determina el brillo con ayuda del aparato Gardner Laboratories bajo una incidencia luminosa de 60°. Dicho brillo se expresa en intensidad reflejada con relación a la luz incidente (en porcentaje) (norma ASTM D 523).  
Los resultados se reúnen en la tabla 5.

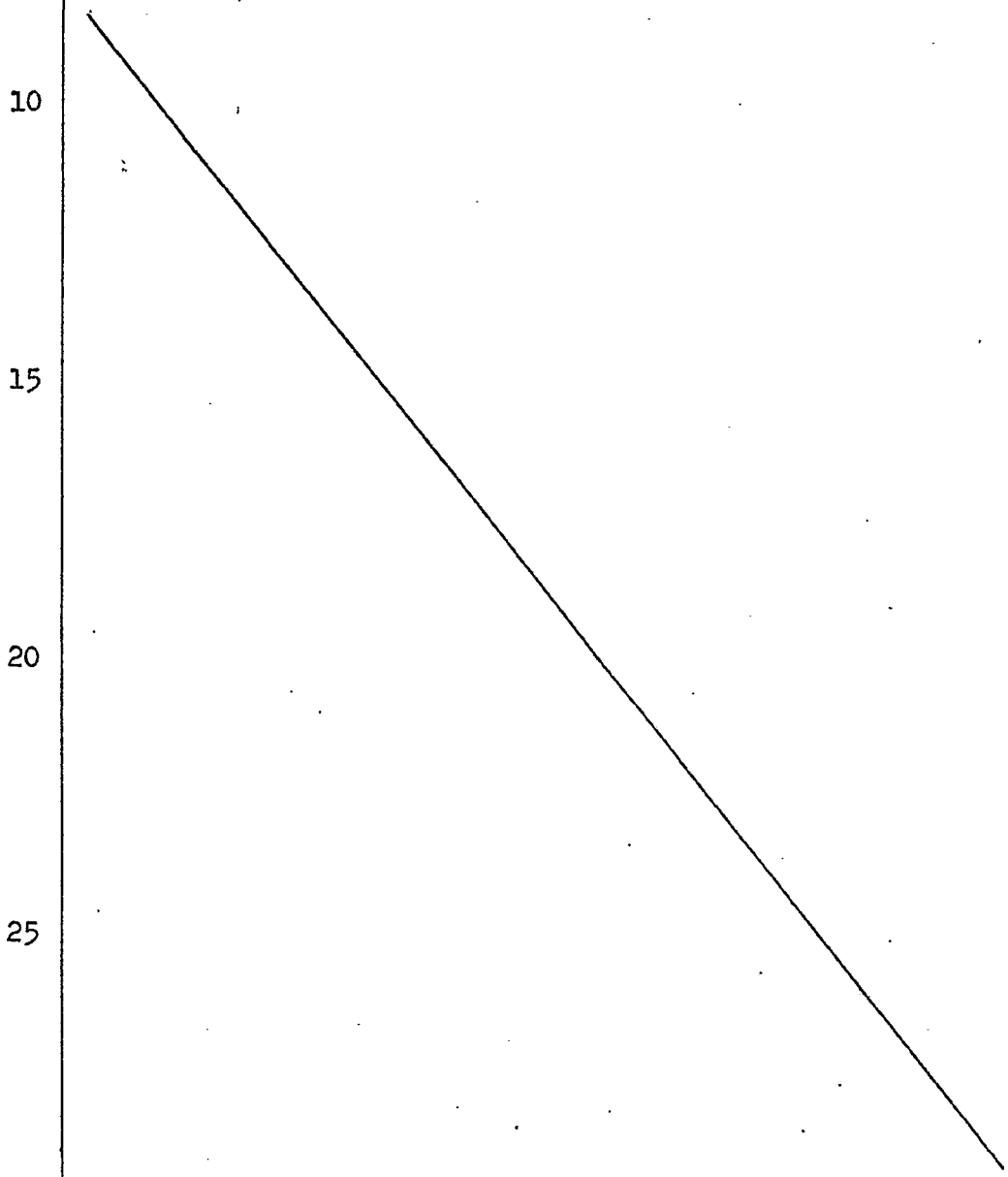


Tabla 5.- Resultados de los ensayos de determinaciones

Composiciones	Propiedades de los revestimientos									
	Espesor de la película, micras	Impacto, Kg/cm	Erichsen, mm	Flexión Elongación %	ASTM Ø, mm	Dureza Persoz, seg.	Dureza Per- soz después de tratamiento con disolvente.	MEK	Brillo %	
(testigo) 1	50	4	2,5	-	-	250	$\frac{130^{\circ}}{53^{\circ}}$	> 3	82	
2	52	8,0	6,0	> 32	< 3	$\frac{143}{151}$	$\frac{147^{\circ}}{125^{\circ}}$	> 3	14	
3	60	10	6,1	> 32	< 3	$\frac{146}{149}$	$\frac{143^{\circ}}{72^{\circ}}$	> 3	12	
4	60	20	2,0	6,0	19,1	$\frac{140}{140}$	$\frac{163^{\circ}}{25^{\circ}}$	> 3	5	
(testigo) 5	50	10	2,8	-	-	250	$\frac{205^{\circ}}{98^{\circ}}$	> 3	93	
6	65	50	3,2	10,3	13,6	$\frac{102}{160}$	$\frac{200^{\circ}}{65^{\circ}}$	> 3	44	
7	55	23	3,5	11,1	13,4	$\frac{157}{150}$	$\frac{229^{\circ}}{80^{\circ}}$	> 3	59	
8	44	50	4,2	13,0	13,0	$\frac{167}{179}$	$\frac{176^{\circ}}{83^{\circ}}$	> 3	34	



1 utiliza según el procedimiento indicado en el ejemplo 2.  
El contenido de zinc metálico en forma de carbonato en esta composición corresponde al de las composiciones 2 y 6 del ejemplo 2. El brillo proporcionado por un revestimiento preparado a partir de la composición precedente es de 62% y su superficie no está texturizada.

EJEMPLO 3:

Se preparan las composiciones para pinturas en polvo según el modo operatorio descrito en el ejemplo 1 a partir de los constituyentes reunidos en la tabla 6 siguiente.

Asimismo, se indican en la tabla 6 los brillos proporcionados para los revestimientos obtenidos a partir de las composiciones dadas cuando éstas se preparan y utilizan según la doctrina del ejemplo 2.

15

20

25

30

03097

Tabla 6.- Composiciones para pintura

	Composiciones N <sup>o</sup>										
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Resina A	100						100	100	100		
Resina B					100						100
Resina C		100	100	100							
Resina D						100	10	10	50	100	10
Resina A <sub>1</sub>	28	30	30		30	28	30	30	42	28	30
Reticulante E				41							
Reticulante F			6	6	6	6		6	9		6
Estearato de zinc *											
Estearato de calcio											
Estearato de magnesio								6			
Estearato de plomo											
TiO <sub>2</sub> rutilo *	80	80	80	80	80	80	88	88	120	80	88
Agente extendedor *	1	1	1	1	1	1	1,1	1,1	1,5	1	1,1
Brillo (%)	80	86	58	30	40	7	26	28	10	80	50

(\* véanse notas de la tabla 4).

1                    Todos los revestimientos obtenidos a partir de  
las composiciones de la invención presentan una superficie  
texturizada, en tanto que las composiciones testigo (nº 9  
y nº 10) no están texturizadas y presentan un brillo su-  
5                    perior al intervalo especificado.

EJEMPLO 4:

Se prepara una composición para pinturas en pol-  
vo a partir de los compuestos siguientes:

10	- Araldite 6071 (vendido por la Sociedad PROCHAL)	100 partes
	- Reticulante E	20 partes
	- Estearato de zinc *	6 partes
	- TiO <sub>2</sub> rutilo *	80 partes
	- Agente extendedor *	1 parte

15                    (\* véanse notas de la tabla 4).

Se prepara, y a continuación se utiliza, esta  
composición según el modo operatorio del ejemplo 2. Se  
obtiene una película de pintura con superficie mate y tex-  
turizada que presenta un brillo de 17%, en tanto que una  
20                    composición testigo idéntica excepto que la misma no con-  
tiene estearato de zinc proporciona un revestimiento que  
presenta un brillo del 85%.

EJEMPLO 5:

25                    Se preparan dos composiciones para revestimien-  
to mediante polvo a partir de los constituyentes siguien-  
tes:

30

03097

1

TABLA 7

	Composiciones Nº	
	20	21
5 Resina A	100 partes	--
Resina D	--	75 partes
Reticulante G	100 partes	28 partes
Estearato de zinc *	6 partes	6 partes
TiO <sub>2</sub> rutilo *	80 partes	80 partes
10 Agente extendedor *	1 parte	1 parte

(\* véanse notas de la tabla 4).

Se preparan las dos composiciones y se utilizan las mismas según el modo operatorio del ejemplo 2. Se obtienen revestimientos de superficie mate y texturizada de 15 brillo 10% para la composición nº 20 y 11% para la composición nº 21.

EJEMPLO 6:

Se prepara una composición para revestimiento mediante polvo a partir de los constituyentes siguientes:

20 - Resina B	100 partes
- Reticulante F	41 partes
- Estearato de zinc *	6 partes
- TiO <sub>2</sub> rutilo *	80 partes
- Agente extendedor *	1 parte

25 (\* véanse notas de la tabla 4).

Se realiza la composición y se utiliza la misma según la doctrina del ejemplo 2. El revestimiento obtenido presenta una superficie texturizada y mate, de brillo 30%, en tanto que la misma composición que no contiene nada de estearato de zinc presenta un brillo de 80%.

30

1 EJEMPLO 7:

Este ejemplo ilustra la utilización del radical acetilacetonoilo fijado sobre el aluminio como resto carboxílico de metal de valencia superior a dos.

5 Se utiliza como resina saturada reticulable la resina A del ejemplo 1, como fracción infusible a 150°C la resina A<sub>1</sub> del ejemplo 1, y como reticulante el reticulante E del ejemplo 1.

10 A - Preparación de la composición de revestimiento

Se efectúa la mezcla de la composición siguiente en un mezclador rápido (marca comercial Henschel) a una temperatura que no exceda de 30°C durante 5 minutos.

- |    |   |     |        |
|----|---|-----|--------|
| 15 | - Resina de poliéster A preparada según el ejemplo IA anterior              | 100 | partes |
|    | - Resina de poliéster A <sub>1</sub> preparada según el ejemplo IB anterior | 10  | partes |
|    | - Reticulante E preparado según el ejemplo IC anterior                      | 31  | partes |
| 20 | - Acetilacetato de aluminio *   | 6,6 | partes |
|    | - Oxido de titanio rutilo * *   | 88  | partes |
|    | - Agente extendedor * * *   | 1,1 | partes |
|    | * Acetilacetato de aluminio puro vendido por la Sociedad Mackenzie.         |     |        |
| 25 | * * Rutilo Kronos CL 220 vendido por la Société Industrielle du Titane.     |     |        |
|    | * * * Marca "Modaflow", vendido por la Société Monsanto.                    |     |        |

30 Se toma la mezcla obtenida en un mezclador de -- marca comercial BUSS y se extruye a una temperatura próxima a 100°C, después de lo cual se tritura, se muele y se

1 - tamiza para recoger las partículas que pasan por el tamiz AFNOR de abertura de malla 100 micras.

B - Preparación de revestimiento sobre metal

5 Se aplica la formulación de pintura en polvo preparada en A arriba sobre una placa de acero desengrasada de dimensiones 20 x 10 x 0,08 cm con ayuda de una pistola electrostática (marca Sames), para un espesor de 50 micras después de la cochura. Después se cuece la placa revestida a 200°C durante 30 minutos en una estufa.

10 El brillo determinado según Gardner para una incidencia de 60° es de 30%, y las propiedades mecánicas y la adherencia son satisfactorias.

15 A título comparativo, una composición idéntica preparada según el mismo proceso pero que no contiene el acetilacetato de aluminio, presenta un brillo Gardner de 82% para incidencia de 60°.

EJEMPLO 8

En este ejemplo se utiliza como resina de poliéster el condensado B del ejemplo 1.

20 Según el modo operatorio del ejemplo anterior, se prepara una composición de pintura en polvo a partir de la formulación siguiente:

- Resina B del ejemplo 1	100 partes
- Resina cristalizada preparada según el ejemplo IB	10 partes
- Reticulante E preparado según el ejemplo IC	40 partes
- Acetilacetato de aluminio *	7 partes
- Oxido de titanio rutilo *	88 partes
- Agente extendedor *	1,1 partes

30

\* Véanse notas al pie de la tabla del Ejemplo 7.

1            Se aplica esta composición sobre metal según la  
doctrina del ejemplo precedente. El brillo del revesti-  
miento obtenido determinado según Gardner bajo una inci-  
dencia de 60° es de 31%. El brillo de una composición  
5 idéntica pero que no contiene el acetilacetato de alu-  
minio es de 82% bajo 60°.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la variante según la cual  
los restos carboxilato de metal de valencia igual a dos  
10 se obtienen por reacción del reticulante con un compuesto  
mineral reactivo de valencia dos.

En este ejemplo, se utiliza como resina reticu-  
lable saturada la resina A del ejemplo 1, como fracción  
infusible a 150°C la resina A<sub>1</sub> del ejemplo 1 y como reti-  
culante de función anhídrido de ácido el reticulante E --  
15 del ejemplo 1.

A - Preparación del producto de reacción del re-  
ticulante y del óxido de magnesio (reticu-  
lante modificado)

20            En un reactor provisto de agitador y de medios  
de calentamiento, se introducen 100 partes de reticulante  
que se calienta y se funde a 180°C. Después de ello se  
introducen en aquél 5,5 partes de magnesia calcinada y se  
continúa la agitación y el calentamiento a esta temperatu-  
25 ra durante una hora. El producto resultante se vierte,  
se enfría y se muele.

B - Preparación de la composición de revesti-  
miento

30            Se efectúa el mezclado en seco de la composición  
siguiente en un mezclador rápido (marca comercial Henschel)

- 1 a una temperatura que no exceda de 30°C durante 5 minutos.
- Resina de poliéster A preparada según el ejemplo IA anterior 100 partes
  - Resina de poliéster A<sub>1</sub> preparada según el ejemplo IB anterior 10 partes
  - Reticulante E del ejemplo IC modificado preparado según A anterior 32,4 partes
  - Oxido de titanio rutilo \* 88 partes
  - Agente extendedor \* \* 1,1 partes
- 10 \* Rutilo Kronos CL 220 vendido por la Société Industrielle du Titane.

\* \* Marca "Modaflow" vendido por la Société Monsanto.

- 15 Se toma la mezcla obtenida en un mezclador de marca comercial Büss y se extruye a una temperatura próxima a 100°C, y después de ello se tritura, se muele y se tamiza para recoger las partículas pasadas por el tamiz AFNOR de abertura de malla 100 micras.

C - Preparación de revestimiento sobre metal

- 20 Se aplica la formulación de pintura en polvo preparada en B arriba sobre una placa de acero desengrasada de dimensiones 20 x 10 x 0,08 cm con ayuda de una pistola electrostática (Marca Sames) y con un espesor tal que el revestimiento final presente un espesor de 50 micras después de la cochura. Luego se cuece la placa revestida a 25 200°C durante 30 minutos en una estufa.

El brillo determinado según Gardner bajo una incidencia de 60° es de 24%, y las propiedades mecánicas y la adherencia son satisfactorias.

- 30 A título comparativo, una composición idéntica preparada según el mismo procedimiento pero que contiene

1 el reticulante no modificado según la invención presenta, siendo todos los restantes factores iguales, un brillo -- Gardner de 82% para una incidencia de 60°.

#### EJEMPLO 10

5 Del mismo modo que para el ejemplo 9, este ejemplo ilustra la utilización del reticulante modificado por reacción y que contiene restos carboxilato de magnesio.

En este ejemplo se utiliza como resina de poliéster el condensado B del ejemplo IA.

10 Según el modo operatorio del ejemplo anterior, se prepara una composición de pintura en polvo a partir de la formulación siguiente:

	- Resina B del ejemplo IA	100	partes
	- Resina cristalizada A <sub>1</sub> preparada según el ejemplo IB	10	partes
15	- Producto de reacción del reticulante E del ejemplo IC y del óxido de magnesio según A del ejemplo anterior	32,5	partes
	- Oxido de titanio rutilo *	88	partes
20	- Agente extendedor *	1,1	partes

\* Véanse notas al pie de la tabla del ejemplo 9.

25 Se aplica esta composición sobre metal según la doctrina del ejemplo anterior. El brillo del revestimiento obtenido determinado según Gardner bajo una incidencia de 60° es de 45%. Una composición idéntica pero que contiene el reticulante no modificado según la invención presenta, siendo todos los restantes factores iguales, un -- brillo Gardner de 82% para incidencia de 60°.

#### EJEMPLO 11

30 En este ejemplo, se utiliza la resina saturada

1 - cristalizable A del ejemplo IA, la fracción saturada cris-  
talizada A<sub>1</sub> del ejemplo IB, y el reticulante E del ejem-  
plo IC. Se somete el reticulante a una reacción con hi-  
dróxido de calcio obtenido por secado de cal apagada du-  
5 rante 2 horas a 120°C, de la manera siguiente:

En un reactor provisto de un medio de agitación  
y un medio de calentamiento, se cargan 100 partes de reti-  
culante según el ejemplo IC y se funde el mismo a 180°C.  
Después de ello se introducen en el reactor 9 partes de  
10 hidróxido de calcio secado como acaba de decirse. Se man-  
tiene la agitación y el calentamiento a esta temperatura  
durante una hora. Se vierte, se enfría y se tritura el  
producto resultante.

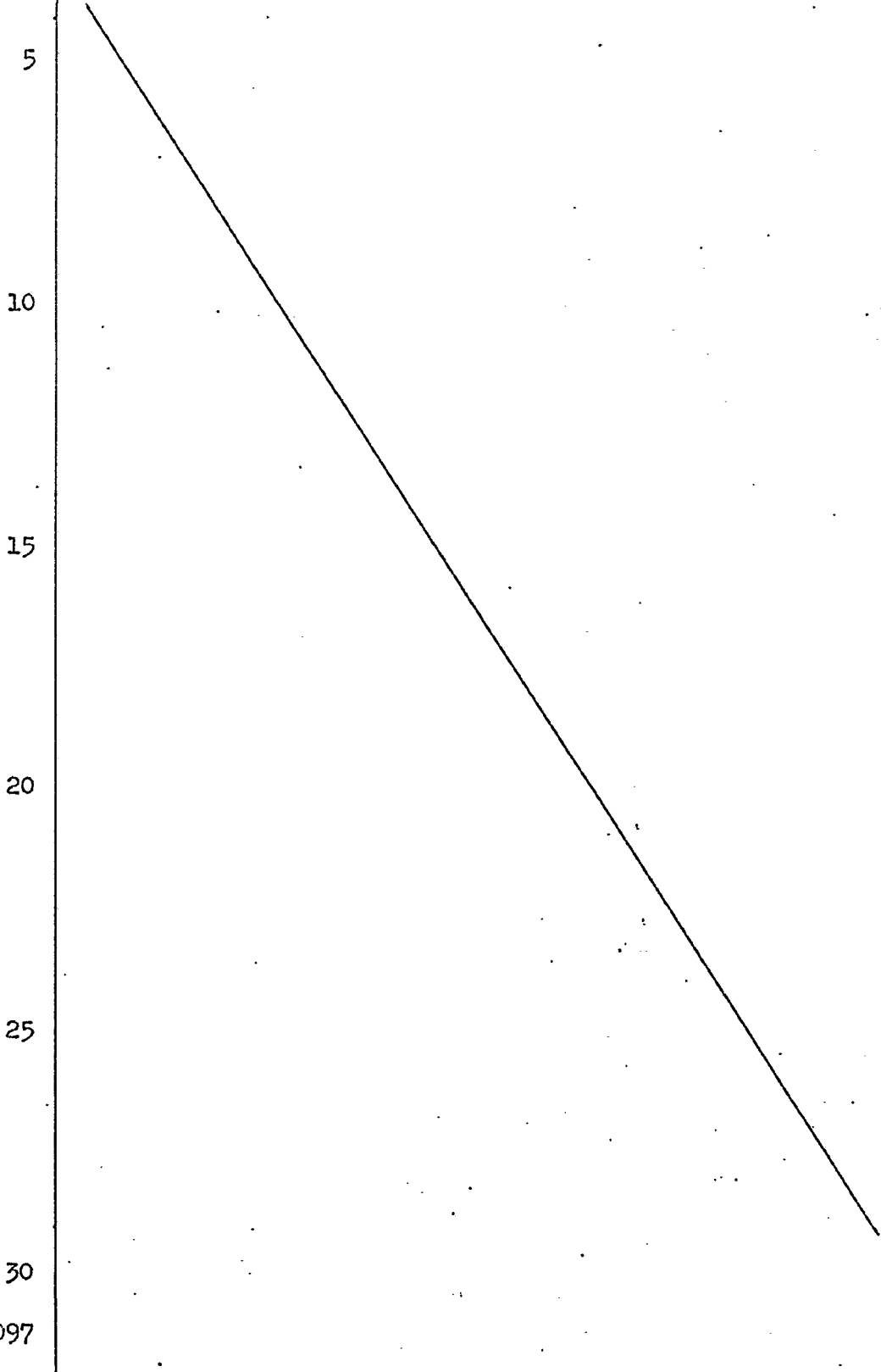
En un mezclador de polvos de tipo horquilla, se  
15 mezclan íntimamente en seco:

- Resina de poliéster A preparada según el ejemplo IA	100 partes
- Resina de poliéster A <sub>1</sub> preparada según el ejemplo IB	10 partes
20 - Producto de reacción del reticulante E y del hidróxido de calcio preparado co- mo acaba de decirse	33,5 partes
- Oxido de titanio rutilo *	88 partes
- Agente extendedor *	1,1 partes

25 \* Véanse notas al pie de la tabla del ejemplo 9.

La mezcla anterior se trata según la doctrina  
del ejemplo 1 para obtener un revestimiento sobre metal.  
Su brillo según Gardner bajo una incidencia de 60° es de  
20%. Un revestimiento obtenido a partir de una composi-  
30 ción idéntica pero que contiene el reticulante no modifi-

1 - cado según la invención presenta, siendo todos los restantes factores iguales, un brillo Gardner de 82% para incidencia de 60°.



03097

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.- Un procedimiento de obtención de un revestimiento reticulado con superficie texturizada no brillante por reticulación de una composición pulverulenta caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar al menos una resina en polvo saturada reticulable de poliéster con un reticulante en polvo de dicha resina con función anhídrido de ácido y/o ácido o con funciones isocianato enmascaradas, o al menos una resina en polvo saturada reticulable epoxídica con un reticulante en polvo de dicha resina con función anhídrido de ácido y/o ácido, estando presentes las funciones reactivas de dicho reticulante en cantidad sensiblemente estequiométrica con relación a las funciones reactivas de dicha resina, en presencia de restos carboxilato de metal de valencia igual o superior a dos, mezclándose previamente la resina, el reticulante y los restos carboxilato de metal por fusión a una temperatura inferior a su temperatura de reacción.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la resina saturada de poliéster se obtiene por reacción de al menos un ácido dicarboxílico aromático, eventualmente asociado con al menos un ácido alifático saturado y/o al menos un ácido aromático de funcionalidad superior a dos con uno o varios

1 - dialcoholes eventualmente asociado(s) con uno o varios po-  
lialcoholes de funcionalidad superior a dos para obtener  
una resina de un índice de hidroxilo comprendido entre 40  
y 200, un índice de ácido inferior a 10 y un punto de fu-  
5 sión comprendido entre 50 y 130°C.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que la resina saturada  
epoxídica se obtiene por reacción de un difenol con la --  
epiclorhidrina para obtener una resina que presenta un ín-  
10 dice de epóxido de 400 a 1500 y un punto de fusión de 50°C  
a 120°C.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el reticulante con  
función anhídrido de ácido y/o ácido se obtiene por reac-  
15 ción del anhídrido trimelítico con un dialcohol que con-  
tiene de 2 a 8 átomos de carbono, siendo la relación mo-  
lar del anhídrido trimelítico al dialcohol de 2/1 a 2/1,8  
para obtener un producto cuyo punto de fusión está compren-  
dido entre 80°C y 130°C.

20 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el reticulante con  
funciones isocianato enmascaradas se obtiene por reacción  
de un polialcohol con un diisocianato, y a continuación  
con la ε-caprolactama en cantidad estequiométrica con re-  
25 lación a las funciones isocianato libres restantes para  
dar un producto cuyo punto de fusión está comprendido en-  
tre 70°C y 130°C.

30 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el he-  
cho de que el radical ácido orgánico que constituye los

1 - restos carboxilato de metal de valencia igual o superior  
a dos contiene de dos a 25 átomos de carbono, más particu-  
larmente de 6 a 22 átomos de carbono y se selecciona en-  
tre los radicales undecanoato, estearato, ftalato, y nafte  
5 nato.

7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho  
de que, antes del mezclado por fusión de los constituyentes  
de la composición reactiva, se hace reaccionar previa-  
10 mente todo o parte del reticulante con función anhídrido  
de ácido y/o ácido con un compuesto mineral reactivo de  
metal de valencia igual o superior a dos.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
7<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar  
15 sobre dicho reticulante un compuesto mineral reactivo del  
metal de valencia igual o superior a dos seleccionado en-  
tre su óxido y su hidróxido a una temperatura comprendida  
entre 170<sup>o</sup> y 220<sup>o</sup>C durante un tiempo comprendido entre 1  
y 3 horas.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho  
de que la relación en peso del metal de valencia igual o  
superior a dos presente en la reacción de reticulación a  
la resina saturada reticulable está comprendida entre --  
25 0,1/100 y 1,5/100, con preferencia entre 0,3/100 y 1,0/100.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el he-  
cho de que el metal de valencia igual o superior a dos se  
selecciona entre el calcio, el zinc, el magnesio, y el --  
30 plomo.

1 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado por el hecho de que los restos carboxi-  
lato de metal de valencia igual o superior a dos están --  
constituidos por acetilacetato de aluminio.

5 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª y 6ª a 11ª, caracterizado  
por el hecho de que se efectúa además la reacción de reti-  
culación de dicha resina y de dicho ligante en presencia  
de una fracción orgánica infusible a 150°C obtenida a par-  
10 tir de al menos uno de dichos poliésteres o de al menos  
uno de dichos poliésteres y de dicho reticulante.

15 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
12ª, caracterizado por el hecho de que se obtiene dicha  
fracción infusible a 150°C por cristalización de al menos  
una parte de al menos un poliéster cristalizabile por tra-  
tamiento térmico a una temperatura comprendida entre 100  
y 140°C durante un período de tiempo de una hora a 24 ho-  
ras, eventualmente en presencia de 0,2 a 1% en peso de as-  
bestina, estando comprendida la relación en peso en la --  
20 composición reticulable de la fracción infusible a 150°C  
a la fracción fusible a 150°C entre 0,1/100 y 90/100, con  
preferencia entre 1/100 y 20/100.

25 14ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN RE-  
VESTIMIENTO RETICULADO CON SUPERFICIE TEXTURIZADA NO BRI-  
LLANTE".



30

03097

f-

1

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

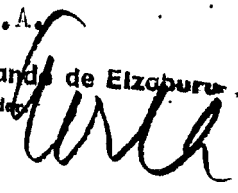
Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 21. SEPT. 7

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder



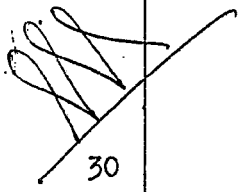
10

15

20

25

JAG.



30