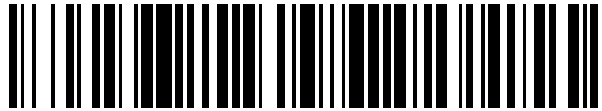


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 865**

51 Int. Cl.:
C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09010582 .6**
96 Fecha de presentación: **18.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2159238**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **ESMALTE EN POLVO.**

30 Prioridad:
30.08.2008 DE 102008045224

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Grahl, Michael;
Laas, Hans-Josef y
Büchner, Jörg

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 865 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Esmalte en polvo

5 Bajo la presión de una legislación medioambiental cada vez más estricta, en los últimos años ha adquirido cada vez mayor importancia el desarrollo de esmaltes en polvo, además de esmaltes con alto contenido en sólidos y sistemas de revestimiento acuosos. Los esmaltes en polvo no liberan ningún tipo de disolvente durante la aplicación, se pueden procesar con un grado de uso del material muy elevado y, por tanto, se consideran particularmente respetuosos con el medio ambiente y económicos.

10 Se pueden preparar revestimientos cualitativamente de valor particularmente elevado, resistentes a la luz y la intemperie con esmaltes en polvo que se pueden endurecer con calor a base de poliuretano. Los esmaltes en polvo de poliuretano (PUR) establecidos actualmente en el mercado están compuestos generalmente de polioles de poliéster sólidos, que se endurecen con poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos sólidos, generalmente en forma bloqueada.

15 Para diferentes aplicaciones, por ejemplo, para el revestimiento de muebles de oficina, aparatos eléctricos y electrónicos o para revestimientos puramente decorativos existe un gran interés en esmaltes en polvo que produzcan durante el endurecimiento superficies mates. También para el revestimiento de partes de fachadas son indeseados con frecuencia sistemas de esmalte brillantes, muy reflectantes. Por tanto, ha habido muchos intentos de desarrollar esmaltes mate en polvo a base de PUR.

20 El uso conjunto de agentes de matizado minerales o poliméricos de partícula fina, un procedimiento habitual en esmaltes húmedos para ajustar bajos grados de brillo, generalmente no conduce al éxito deseado en sistemas de esmalte en polvo.

25 Los esmaltes en polvo de poliuretano que se endurecen de forma segura y reproducible hasta dar revestimientos mates se obtienen, por ejemplo, de acuerdo con la enseñanza del documento DE-A 33 38 129 a partir de polioles de poliéster en combinación con dianhídrido de ácido piromelítico y poliisocianatos bloqueados con ϵ -caprolactama a base de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona; IPDI) como componente de reticulador.

30 También se producen revestimientos en polvo mates cuando se reticulan poliésteres de hidroxilo con derivados especiales bloqueados con ϵ -caprolactama de trans-1,4-diisocianatociclohexano con un intervalo de fusión por encima de 140 °C, tal como están descritos en el documento DE-A 37 11 374, o con poliisocianatos que contienen grupos urea bloqueados con ϵ -caprolactama, tal como se pueden obtener de forma correspondiente con la enseñanza del documento DE-A 37 39 479 mediante reacción de diisocianatos bloqueados parcialmente con di- o poliaminas.

35 El uso de combinaciones de poliisocianatos bloqueados que presentan grupos carboxilo especiales y reticuladores poliepoxicos, tales como, por ejemplo, isocianurato de triglicidilo (TGIC), como componente de endurecedor para aglutinantes hidroxifuncionales en forma de polvo es objeto del documento DE-A 32 32 463. Estos sistemas de esmalte en polvo de "3 componentes" producen después de la cocción revestimientos altamente resistentes a la intemperie con efectos mate ajustables de forma reproducible.

40 Por el documento HP-A 1 426 426 ya se han dado a conocer composiciones de esmalte en polvo para la preparación de revestimientos con aspecto mate, en los que un componente de poliéster que contiene grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, compuesto de una mezcla de poliésteres amorfos y (semi)cristalinos especiales, se endurece con diferentes reticuladores de esmalte en polvo, tales como, por ejemplo, poliepoxicos, hidroxialquilamidas, poliisocianatos bloqueados o incluso compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona. Sin embargo, estos sistemas requieren temperaturas de cocción muy altas de al menos 180 °C.

45 Los esmaltes en polvo de PUR de las publicaciones previas que se han mencionado se endurecen en su totalidad hasta dar superficies mates, sin embargo, tienen en común la desventaja principal de que contienen como componentes de reticulador poliisocianatos bloqueados que liberan durante el procedimiento de cocción el agente de bloqueo como denominado agente de escisión y lo emiten al medio ambiente. Durante su procesamiento, por tanto, por motivos de la ecología e higiene de trabajo se tienen que adoptar precauciones particulares para la purificación del aire de salida y/o la recuperación del agente de bloqueo.

50 Un intento de evitar esta desventaja principal de poliisocianatos bloqueados se tiene que considerar el uso de endurecedores de esmalte en polvo de IPDI que contienen grupos uretdiona lineales sin agente de bloqueo, en los que se realiza la reticulación mediante retroescisión térmica de los grupos uretdiona. Ya se ha intentado usar tales endurecedores de esmalte en polvo de uretdiona sin agente de escisión para la preparación de revestimientos mate.

55 El documento DE-A 33 28 133 describe, por ejemplo, compuestos de poliadición a base de una uretdiona de IPDI con puntos de fusión por encima de 130 °C, preferentemente por encima de 140 °C, que endurecen en combinación con polioles de poliéster hasta dar películas mates.

De acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 0 553 750, los esmaltes en polvo compuestos de una mezcla de dos polilésteres de hidroxilo con diferente índice de OH y reactividad y reticuladores de esmalte en polvo de uretdiona sin agente de escisión disponibles en el mercado a base de IPDI también producen revestimientos mates.

5 Como poliisocianatos "bloqueados de modo interno", los reticuladores de esmalte en polvo de uretdiona permiten de este modo la formulación de esmaltes mates en polvo sin emisiones, sin embargo, los mismos necesitan para su endurecimiento al igual que los esmaltes en polvo que contienen poliisocianatos bloqueados que se han descrito al principio, temperaturas de al menos 140 °C, por norma general incluso de al menos 160 °C.

10 Por tanto, el objetivo en el que se basa la presente invención era proporcionar nuevos esmaltes en polvo de PUR sin agente de escisión, que endurezcan a temperaturas de cocción claramente menores que los sistemas de esmalte en polvo conocidos hasta ahora hasta dar revestimientos resistentes a disolvente y agentes químicos y con bajos grados de brillo.

Este objetivo se pudo alcanzar preparando los esmaltes en polvo que se describen a continuación con más detalle, que contienen poliisocianatos cicloalifáticos no bloqueados en forma micronizada en combinación con mezclas en forma de polvo especiales de componentes de aglutinante hidroxifuncionales en sí conocidos.

15 Los poliisocianatos no bloqueados, es decir, los que tienen grupos isocianato libres, se propusieron asimismo ya en el pasado como reticuladores para esmaltes en polvo de poliuretano.

20 Por ejemplo, los documentos EP-A 0 193 828, EP-A 0 224 165 y EP-A 0 254 152 describen poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano sólidos a temperatura ambiente con grupos isocianato libres unidos a átomos de carbono (ciclo)alifáticos terciarios como componentes de reticulador para esmaltes en polvo de PUR. La inercia de reacción de los grupos isocianato unidos de modo terciario posibilita por un lado mezclar estos poliisocianatos especiales en forma no bloqueada con aglutinantes de esmalte en polvo hidroxifuncionales convencionales a temperaturas por encima de su punto de fusión sin que se produzca una reacción previa indeseada, por otro lado, sin embargo, la escasa reactividad también conduce a que para un endurecimiento completo de los esmaltes en polvo formulados de esta manera se necesitan temperaturas de cocción comparativamente altas de al menos 150 °C, por norma general, incluso de al menos 170 °C.

30 De acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 0 669 351 se pueden usar incluso poliisocianatos sólidos ramificados completamente "normales" con grupos isocianato no bloqueados unidos a átomos de carbono primarios y/o secundarios como reticuladores de esmalte en polvo cuando se usan polioles especiales como compañeros de reacción, que presentan grupos hidroxilo en su mayor parte impedidos estéricamente y, por tanto, frenados en su reactividad, unidos a átomos de carbono secundarios y/o terciarios. El principio de la combinación de poliisocianatos no bloqueados sólidos con aglutinantes de esmalte en polvo que llevan grupos hidroxilo "lentos" unidos de forma secundaria se basa también en los sistemas de esmalte en polvo de PUR descritos en el documento EP-A 0 780 416. Sin embargo, ni en el caso de los esmaltes en polvo de acuerdo con el documento EP-B 0 669 351 ni en el de los del documento EP-A 0 780 416 se trata de sistemas que reticulan a baja temperatura reales. En ambos casos se obtienen solamente a partir de temperaturas por encima de 140 °C revestimientos resistentes a disolvente y agentes químicos que presentan además un elevado brillo. No se pueden preparar revestimientos mates de acuerdo con este procedimiento.

40 Además, ni los esmaltes en polvo de PUR que se han descrito anteriormente a base de poliisocianatos "lentos" con grupos isocianato unidos de forma terciaria ni los basados en polioles "frenados" con grupos hidroxilo unidos sobre todo de forma secundaria y/o terciaria poseen una estabilidad en almacenamiento suficiente para la práctica. Incluso a temperatura ambiente se puede observar una reacción de uretanización pausada, que conduce a una reticulación prematura y aglomeración de los polvos de esmalte. A diferencia de los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención que se describen con más detalle a continuación, que a pesar de un elevado contenido de grupos isocianato libres son completamente estables en almacenamiento incluso a temperatura aumentada, los esmaltes en polvo de PUR conocidos hasta ahora formulados mediante el uso de poliisocianatos no bloqueados se tienen que almacenar por norma general refrigerados, por ejemplo, a temperaturas por debajo de 10 °C.

Son objeto de la presente invención esmaltes en polvo que contienen

50 A) un poliisocianato micronizado no bloqueado a base de diisocianatos cicloalifáticos, que por debajo de 40 °C es sólido y por encima de 120 °C, líquido y que presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm ,

B) un componente de aglutinante en forma de polvo con un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm , compuesto del 25 al 75 % en peso de al menos un poliol amorfo B1) y del 75 al 25 % en peso de al menos un poliol cristalino o semicristalino B2), así como eventualmente

C) otros coadyuvantes y auxiliares conocidos por la tecnología de esmaltes en polvo.

55 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de estos esmaltes en polvo, caracterizado porque

- A) un poliisocianato micronizado no bloqueado a base de diisocianatos cicloalifáticos, que por debajo de 40 °C es sólido y por encima de 120 °C, líquido y que presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm , se mezcla en seco con
- 5 B) un componente de aglutinante hidroxifuncional en forma de polvo, que se obtuvo mediante mezcla y homogeneización común de al menos un poliol amorfo B1) con al menos un poliol cristalino o semicristalino B2) con una proporción en peso de B1) a B2) de 25:75 a 75:25, eventualmente con uso conjunto de otros coadyuvantes y auxiliares conocidos por la tecnología de esmaltes en polvo C) y molienda posterior de la mezcla homogénea hasta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm ,
- 10 a una temperatura de 20 a 70 °C, eventualmente a continuación se comprime y/o se compacta a una temperatura de 20 a 80 °C y la masa obtenida eventualmente de este modo se vuelve a moler hasta dar un polvo de un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm .
- Finalmente, también es objeto de la invención el uso de los esmaltes en polvo obtenidos de este modo para el revestimiento de cualquier sustrato resistente a calor de acuerdo con los procedimientos de la tecnología de esmalte en polvo.
- 15 Los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención contienen un componente de poliisocianato pobre en monómeros A) a base de diisocianatos cicloalifáticos, que por debajo de 40 °C es sólido y por encima de 120 °C, líquido y que está presente en forma micronizada, es decir, presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm .
- 20 En el caso de este componente de poliisocianato A) se trata, por ejemplo, de los poliisocianatos que contienen grupos alofanato, biuret, isocianurato, uretdiona y/o uretano en sí conocidos a base de diisocianatos cicloalifáticos con un contenido de grupos isocianato libres del 5 al 23, preferentemente del 12 al 18 % en peso, una funcionalidad NCO media de al menos 2,1, preferentemente al menos 2,4, de forma particularmente preferente al menos 3,0 y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,5 % en peso, preferentemente como máximo del 0,3 % en peso, que presentan particularmente un punto de fusión o intervalo de fusión determinado de acuerdo con el
- 25 termoanálisis diferencial (DTA), que se encuentra dentro de un intervalo de temperaturas de 40 a 110 °C, de forma particularmente preferente dentro del intervalo de temperaturas de 50 a 100 °C.
- Son diisocianatos de partida adecuados para la preparación de los poliisocianatos A) cualquier diisocianato cicloalifático, tal como, por ejemplo, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2(4)-metil-1,3-
- 30 diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-diisocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano así como cualquier mezcla de estos diisocianatos.
- Preferentemente se trata en el caso del componente de poliisocianato A) de poliisocianatos que presentan grupos isocianurato del IPDI, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, de forma particularmente preferente de un poliisocianurato del IPDI con un contenido de grupos isocianato del 15 al 18 % en peso.
- 35 La preparación del componente de poliisocianato A) sólido en sí es conocida y se realiza, por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos descritos en "Laas y col., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185 - 200". Son procedimientos adecuados particularmente la oligomerización catalítica con formación de estructuras de isocianurato y/o uretdiona, la reacción con los denominados agentes de biuretización, tales como, por ejemplo, agua, hasta dar biurets así como la modificación con alcoholes hasta dar uretanos y/o alofanatos.
- 40 En los documentos EP-A-0 003 765, EP-A-0 010 589, EP-A-0 017 998, EP-A-0 047 452, EP-A-0 187 105, EP-A-0 197 864, EP-A-0 330 966 están descritos procedimientos para la preparación de los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato particularmente adecuados.
- Después de su preparación mediante oligomerización catalítica y/o modificación de diisocianatos cicloalifáticos y retirada posterior del exceso de diisocianato monomérico que no ha reaccionado, por ejemplo, mediante extracción o
- 45 preferentemente mediante destilación en capa delgada con alto vacío, se muelen los poliisocianatos pobres en monómeros que se producen como sólido finalmente con ayuda de procedimientos de molienda adecuados, por ejemplo, en molinos de bolas, molinos de perlas, molinos de arena, molino de discos o molinos de chorro, hasta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm , preferentemente de menos de 5 μm , de forma particularmente preferente de menos de 2 μm .
- 50 Como componente B), los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención contienen un componente de aglutinante hidroxifuncional en forma de polvo que está presente por debajo de 40 °C en forma sólida y por encima de 130 °C, en forma líquida y que está compuesto de al menos un poliol amorfo B1) y al menos un poliol cristalino o semicristalino B2).
- En el caso de estos polioles B1) y B2) se trata de cualquier aglutinante que presenta grupos hidroxilo conocido por la
- 55 tecnología de esmalte de polvo, con un índice de OH de 15 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 25 a 150 mg de KOH/g, que presentan un peso molecular medio (que se puede calcular a partir de la funcionalidad y el contenido de

hidroxilo) de 400 a 10000, preferentemente de 1000 a 5000.

Son polioles amorfos B1) adecuados, por ejemplo, poliésteres, poliácridatos o poliuretanos hidroxifuncionales, tal como se describen de forma ilustrativa, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 0 45 998, EP-A 0 254 152 o WO 91/07452 en la página 8, líneas 3 a 29 como aglutinantes de esmalte en polvo, que se pueden usar también en cualquier mezcla entre sí.

Preferentemente, en el caso del componente de poliol B1) se trata de poliésteres que contienen grupos hidroxilo del tipo que se ha mencionado o de cualquier mezcla de tales polioles de poliéster, que presentan temperaturas de reblandecimiento (T_g), que –determinadas de acuerdo con el termoanálisis diferencial (DTA)– se encuentran dentro del intervalo de temperaturas de 40 a 120 °C, de forma particularmente preferente dentro del intervalo de temperaturas de 45 a 110 °C.

Son polioles cristalinos o semicristalinos B2) adecuados particularmente los polioles de poliéster, tal como están descritos, por ejemplo, en el documento WO 91/07452 desde la página 8, línea 30 a la página 11, línea 25 o en el documento WO 2005/105879 desde la página 11, línea 6 a la página 12, línea 7 o cualquier mezcla de tales polioles de poliéster. Preferentemente, estos polioles de poliéster cristalinos o semicristalinos B2) poseen puntos de fusión (según DTA) en el intervalo de 30 a 130 °C, de forma particularmente preferente en el intervalo de 40 a 100 °C.

En el caso de los coadyuvantes y auxiliares C) eventualmente a usar de forma conjunta se trata, por ejemplo, de agentes de nivelación, tales como, por ejemplo, acrilato de polibutilo o los que están basados en polisiliconas, fotoprotectores, tales como, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente, absorbedores de UV, tales como, por ejemplo, benzotriazoles o benzofenonas, pigmentos, tales, por ejemplo, dióxido de titanio o incluso estabilizadores del color contra el riesgo de amarilleamiento por sobrecocción, tal como, por ejemplo, fosfitos de triálquilo y/o triarilo que presentan eventualmente sustituyentes inertes, tales como fosfito de trietilo, fosfito de triisodecilo, fosfito de trifenilo o fosfito de trisonilfenilo. Los coadyuvantes y auxiliares se añaden por norma general mediante mezcla al componente de aglutinante A).

Para la preparación del componente de aglutinante B) hidroxifuncional se combina al menos un poliol amorfo B1) del tipo que se ha mencionado con al menos un poliol cristalino o semicristalino B2) del tipo que se ha mencionado con una proporción en peso de B1) a B2) de 25:75 a 75:25, preferentemente de 30:70 a 70:30, y eventualmente otros coadyuvantes y auxiliares conocidos por la tecnología de esmalte en polvo C), por ejemplo, en extrusoras o amasadoras a temperaturas por encima del intervalo de fusión de los componentes individuales, por ejemplo, de 80 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C, hasta dar un material homogéneo. El sólido resultante después del enfriamiento de la masa fundida se muele a continuación hasta un tamaño de partícula medio d₅₀ de menos de 100 µm y se libera mediante tamizado de las fracciones de grano de más de 0,1 mm.

Para la preparación del esmalte en polvo terminado se mezclan entre sí el poliisocianato micronizado A) y el componente de aglutinante B) en forma de polvo que contiene eventualmente otros coadyuvantes y auxiliares C) a una temperatura de 20 a 70 °C en seco. Esto puede realizarse en aparatos de mezcla conocidos por la tecnología de esmalte en polvo, disponibles en el mercado, adecuados para la homogenización de mezclas de combinación en seco, por ejemplo, en una mezcladora MTI del tipo LM 5/3,5 de la empresa Mischtechnik Industrieanlagen GmbH (Detmold, Alemania).

Eventualmente se comprime y/o compacta el polvo obtenido a continuación a una temperatura de 20 a 80 °C y una presión en el intervalo de 1-30 MPa (10-300 bar), por ejemplo, en compactadores de cilindros disponibles en el mercado, por ejemplo, los del tipo RC de la empresa Powtec Maschinen und Engineering GmbH (Remscheid, Alemania) y se muele la masa resultante en este caso otra vez hasta dar un polvo de un tamaño de partícula medio d₅₀ de menos de 100 µm.

Una posibilidad adicional para la preparación de los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención consiste en unir el poliisocianato micronizado A) en un proceso de unión disponible en el mercado (por ejemplo, Blitz® Bonding, Benda-Lutz Werke GmbH, Austria), tal como se usa habitualmente para la preparación de esmaltes en polvo de pigmentos de efecto, al componente de aglutinante en forma de polvo B) que contiene eventualmente otros coadyuvantes y auxiliares C).

Independientemente del tipo de la preparación se usan en el esmalte en polvo de acuerdo con la invención los componentes A) y B) en tales proporciones de cantidades que para cada grupo hidroxilo del componente B) están disponibles de 0,6 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 1,2 grupos isocianurato del componente A).

Los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención preparados de este modo por norma general son completamente estables en almacenamiento a temperatura ambiente. Pueden almacenarse incluso a temperatura aumentada, por ejemplo, a 40 °C, a lo largo de un mayor periodo de tiempo, tal como, por ejemplo, 3 meses, sin modificaciones observables.

Los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención se pueden aplicar según procedimientos de aplicación de polvo habituales, tales como, por ejemplo, pulverización de polvo electrostática o sinterización en lecho fluidizado sobre los sustratos a revestir. El endurecimiento de los revestimientos se consigue incluso a temperaturas claramente

menores que las que se requieren para los esmaltes en polvo de poliuretano conocidos hasta ahora, por ejemplo, mediante calentamiento a temperaturas de 80 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C, por ejemplo, durante un periodo de tiempo de aproximadamente de 10 a 30 minutos. Se obtienen revestimientos duros y elásticos muy mates.

- 5 Los esmaltes en polvo preparados con ayuda de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención presentan una alta resistencia a luz y a la intemperie y, por tanto, son particularmente adecuados para aplicaciones en el exterior.

De acuerdo con la invención se puede revestir cualquier sustrato resistente a calor, tal como, por ejemplo, los de vidrio o metales. Las temperaturas de cocción extremadamente bajas abren para los esmaltes en polvo de poliuretano de acuerdo con la invención además de esto también ambientes de aplicación completamente nuevos, tales como, por ejemplo, el revestimiento de plásticos o sustratos de madera.

10

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

Ejemplos

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren, a menos que se indique de otro modo, al peso.

- 15 La determinación de los contenidos de NCO se realizó de acuerdo con DIN EN ISO 11909.

Como medida para la reactividad de las formulaciones de esmalte en polvo se indica el tiempo de gelificación, determinado de acuerdo con DIN 55 990, parte 8, punto 5.1.

Para la caracterización de las propiedades mecánicas de las películas de esmalte endurecidas se determinaron embutición de Erichsen de acuerdo con DIN EN ISO 1520 e impacto inverso (prueba de impacto de bola) de acuerdo con ASTM D2794.

20

Los grados de brillo se midieron de acuerdo con DIN 67530, respectivamente en el ángulo de reflexión 20° y 60°.

Compuestos de partida

Poliisocianato micronizado A I)

Se trimeriza diisocianato de isoforona (IPDI) de forma correspondiente al Ejemplo 2 del documento EP-A 0 003 765 hasta dar un contenido de NCO del 31,1 % y se retira el exceso de IPDI mediante destilación en capa delgada a 170 °C/10 Pa (0,1 mbar). Se obtiene un poliisocianato de isocianurato como resina sólida prácticamente incolora con un contenido de NCO del 16,4 % y un contenido de IPDI monomérico de < 0,2 %.

25

Esta resina sólida, que presenta una Tg de aproximadamente 65 °C, se muele a 25 °C con nitrógeno seco con ayuda de un molino de contrachorro de lecho fluidizado TYP 400 TFG (empresa Hosokawa Alpine AG, Augsburg) hasta un tamaño de partícula medio d₅₀ de aproximadamente 1,2 µm.

30

Poliisocianato micronizado A II)

2620 g de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano se mezclan con 10 g de una solución al 10 % de hidróxido de *N,N,N*-trimetil-*N*-(2-hidroxipropil)amonio (preparado mediante reacción de trimetilamina con óxido de propileno en metanol, disuelto en 2-etil-1,3-hexandiol: 1,3-butanodiol= 4:1) y se trimeriza de 75 a 80 °C hasta un contenido de NCO del 26,8 %. Mezclando con 15 partes en peso del poliisocianato de isocianurato obtenido de acuerdo con el Ejemplo 12 del documento EP 330 966 a base de diisocianato de hexametileno (HDI) se obtiene después de destilación en capa delgada a 200 °C/15 Pa (0,15 mbar) 100 partes en peso de una resina sólida de color amarillo claro con un contenido de NCO del 15,1 % y un contenido de diisocianatos monoméricos de < 0,2 %.

35

Esta resina sólida, que presenta una Tg de aproximadamente 56 °C, se muele a 25 °C con nitrógeno seco con ayuda de un molino de contrachorro de lecho fluidizado TYP 400 TFG (empresa Hosokawa Alpine AG, Augsburg) hasta un tamaño de partícula medio d₅₀ de aproximadamente 1,2 µm.

40

Poliisocianato no micronizado en forma de polvo (V I)

El trimerizado de IPDI usado para la preparación del poliisocianato micronizado A I) con un contenido de NCO del 16,4 % y un contenido de IPDI monomérico de < 0,2 % se muele y tamiza con ayuda de un molino separador ACM II (empresa Hosokawa Mikropul) con un tamiz de 90 µm.

45

Poliol de poliéster amorfo B1)

Poliéster que contiene grupos hidroxilo, preparado a partir de 47,3 partes en peso de ácido tereftálico, 44,6 partes en peso de neopentilglicol, 2,9 partes en peso de ácido adipico y 5,2 partes en peso de anhídrido de ácido trimelítico.

Índice de OH:	40 mg de KOH/g
Índice de acidez:	13 mg de KOH/g
Intervalo de fusión (DTA):	58 a 62 °C

Poliol de poliéster cristalino B2)

Poliéster que contiene grupos hidroxilo, preparado a partir 65,1 partes en peso de diácido dodecánico y 34,9 partes en peso de hexanodiol.

Índice de OH:	30 mg de KOH/g
Índice de acidez:	1 mg de KOH/g
Punto de fusión (DTA):	aproximadamente 40 °C

5

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención y comparación)

27,1 partes en peso del poliol de poliéster amorfo B1) se mezclaron a fondo con

27,1 partes en peso del poliol de poliéster cristalino B2), correspondiente a una proporción en peso de B1) a B2) de 50:50,

10 así como coadyuvantes y auxiliares C) con

1,5 partes en peso de un agente de nivelación disponible en el mercado (Resiflow® PV 88, empresa Worlée-Chemie, Hamburgo, Alemania),

0,5 partes en peso de benzoína y

15 35,0 partes en peso de un pigmento blanco (Kronos® 2160, empresa Kronos Titan, Leverkusen, Alemania)

y a continuación se homogeneizaron con ayuda de una co-amasadora Buss de tipo PLK 46 a 150 rpm y una temperatura de carcasa de 40 °C en la zona de entrada así como en el árbol o de 80 °C en la parte de procesamiento, alcanzándose temperaturas de masa de 95 a 100 °C. La masa fundida endurecida se molió y tamizó con ayuda de un molino separador ACM II (empresa Hosokawa Mikropul) con un tamiz de 90 µm.

20 El componente de aglutinante B) con forma de polvo obtenido de este modo, que ya contiene co-adyuvantes y auxiliares C), se mezcla a 25 °C en una mezcladora MTI del tipo LM 5/3,5 (empresa Mischtechnik Industrieanlagen GmbH, Detmold, Alemania), durante 30 s a 2000 rpm con 8,8 partes en peso del poliisocianato micronizado A I), correspondiente a una proporción de equivalentes de NCO a OH 1:1. Se obtuvo un esmalte en polvo de acuerdo con la invención con un tiempo de gelificación de 56 s a 160 °C.

25 Para la comparación se preparó del mismo modo mediante mezcla en seco a partir de 91,2 partes en peso del componente de aglutinante B) que contiene coadyuvantes y auxiliares C) en forma de polvo que se ha descrito anteriormente y 8,8 partes en peso del componente de poliisocianato en forma de polvo V I) un esmalte en polvo. La proporción de equivalentes de NCO a OH se encontraba, al igual que en el esmalte en polvo de acuerdo con la invención que se ha descrito anteriormente, en 1:1. Se midió un tiempo de gelificación de 82 s a 160 °C.

30 Los dos esmaltes en polvo obtenidos de este modo se pulverizaron con una pistola con recipiente ESB con una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas y se endurecieron durante 15 min a una temperatura de 100 °C.

35 En el caso del esmalte en polvo de acuerdo con la invención se obtuvo un revestimiento completamente reticulado, profundamente mate con un nivelado muy bueno. Con un espesor de capa de aproximadamente 60 µm se midió un grado de brillo (20°/60°) de 1,4/4,4. El impacto inverso era de 6,78 Newton metro (60 libras por pulgada). En el caso del esmalte en polvo preparado mediante el uso del poliisocianato no micronizado en forma de polvo V I) se obtuvo un revestimiento rugoso, completamente heterogéneo y no cerrado.

40 Para la comprobación de la estabilidad en almacenamiento se almacenó el esmalte en polvo de acuerdo con la invención durante 4 semanas a una temperatura de 40 °C. A continuación, el tiempo de gelificación del polvo todavía suelto era de 61 s a 160 °C. Una película de esmalte endurecida durante 15 minutos a 100 °C mostró en comparación con el revestimiento obtenido de esmalte en polvo preparado de forma reciente, es decir, no almacenado, un perfil de propiedades prácticamente sin modificar.

Ejemplos de 2 a 5 (de acuerdo con la invención)

Ejemplos 6-8 (Comparación)

5 De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, partiendo de componentes de aglutinante B) en forma de polvo y poliisocianatos micronizados A) como reticuladores se prepararon esmaltes en polvo pigmentados en blanco y se pulverizaron con una pistola de recipiente ESB con una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas. Los esmaltes se cocieron a continuación respectivamente durante 15 min a 120 °C. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de los esmaltes en polvo así como los datos técnicos de esmalte de los revestimientos obtenidos a partir de esto.

10 En todos los casos se obtienen revestimientos mates. Sin embargo, los ejemplos demuestran que solamente los esmaltes en polvo de acuerdo con la invención 2 a 5, en los que se mantiene la proporción reivindicada de componente de polioli amorfo B1) a componente de polioli cristalino o semicristalino B2) endurecen hasta dar revestimientos completamente reticulados con buenas propiedades ópticas y mecánicas.

Ejemplo	2	3	4	5	6 (comparación)	7 (comparación)	8 (comparación)
Pollisocianato A I)	-	9,2	8,3	8,1	9,5	9,7	7,6
Pollisocianato A II)	9,4	-	-	-	-	-	-
Poliol de poliéster B1)	26,8	40,3	18,0	13,7	48,1	53,3	-
Poliol de poliéster B2)	26,8	13,5	36,7	41,2	5,4	-	55,4
Resiflow® PV 88	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Benzoina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kronos® 2160	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
B1) : B2)	50 : 50	75 : 25	67 : 33	25 : 75	90 : 10	100 : 0	0 : 100
Proporción de equivalentes NCO : OH	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Espesor de capa [μm]	72	67	81	82	55	73	85
embutación de Erichsen [mm]	>9,0	>9,0	8,1	5,6	1,4	<1,0	<1,0
Brillo (20°/60°)	1,4/5,9	2,8/14	1,6/5,3	1,6/5,6	2,4/12	3,0/15	3,5/23
nivelado visual	muy bueno	muy bueno	muy bueno	bueno	bueno	malo	bueno
Ensayo de acetona	bien	bien	suficiente	suficiente	mal	mal	suficiente
Tiempo de gelificación a 160 °C [s]	56	179	76	45	296	39	>300
Tiempo de gelificación a 160 °C después de 4 semanas a 40 °C [s]	64	185	82	54	>300	47	>300
Fluidez después de 4 semanas a 40 °C	muy bien	muy bien	muy bien	muy bien	muy bien	muy bien	muy bien

REIVINDICACIONES

1. Esmaltes en polvo, que contienen
- 5 A) un poliisocianato micronizado no bloqueado a base de diisocianatos cicloalifáticos, que por debajo de 40 °C es sólido y por encima de 120 °C, líquido y que presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm ,
- B) un componente de aglutinante en forma de polvo con un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm , compuesto del 25 al 75 % en peso de al menos un poliol amorfo B1) y del 75 % al 25 % en peso de al menos un poliol cristalino o semicristalino B2),
- 10 así como eventualmente
- C) otros coadyuvantes y auxiliares conocidos por la tecnología de esmalte en polvo.
2. Esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** como componente de poliisocianato A) se usa un poliisocianurato a base de diisocianato de isoforona, 4,4'- y/o 4,2'-diisocianatododiclohexilmetano.
3. Esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** como componente de poliisocianato A) se usa un poliisocianurato a base de diisocianato de isoforona con un contenido de grupos isocianato del 15 al 18 % en peso.
- 15 4. Esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el componente de poliisocianato A) presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 5 μm .
5. Esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** en el caso del componente de aglutinante B1) se trata de al menos un poliol de poliéster amorfo con una temperatura de reblandecimiento (T_g) dentro del intervalo de temperaturas de 40 a 120 °C.
- 20 6. Esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** en el caso del componente de aglutinante B2) se trata de al menos un poliol de poliéster cristalino o semicristalino con un punto de fusión en el intervalo de 30 a 130 °C.
- 25 7. Procedimiento para la preparación de esmaltes en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**
- A) un poliisocianato micronizado no bloqueado a base de diisocianatos cicloalifáticos, que por debajo de 40 °C es sólido y por encima de 120 °C, líquido y que presenta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 10 μm , se mezcla en seco con
- 30 B) un componente de aglutinante hidroxifuncional en forma de polvo, que se obtuvo mediante mezcla y homogeneización común de al menos un poliol amorfo B1) con al menos un poliol cristalino o semicristalino B2) con una proporción en peso de B1) a B2) de 25:75 a 75:25, eventualmente usando conjuntamente otros coadyuvantes y auxiliares conocidos por la tecnología de esmalte en polvo C) y molienda posterior de la mezcla homogénea hasta un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm .
- 35 a una temperatura de 20 a 70 °C, eventualmente se comprime y/o se compacta a continuación a una temperatura de 20 a 80 °C y se muele la masa obtenida eventualmente de este modo de nuevo hasta dar un polvo con un tamaño de partícula medio d_{50} de menos de 100 μm .
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los componentes A) y B) se usan en tales proporciones de cantidades que para cada grupo hidroxilo del componente B) están disponibles de 0,6 a 1,5 grupos isocianato del componente A).
- 40 9. Uso de los esmaltes en polvo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para el revestimiento de cualquier sustrato según los procedimientos de la tecnología de esmalte en polvo.
10. Sustratos, revestidos con películas poliméricas que se pueden obtener a partir de esmaltes en polvo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.