

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 895**

51 Int. Cl.:
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 163/02 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C07C 275/14 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07004293 .2**
96 Fecha de presentación: **28.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1792961**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54 Título: **Recubrimiento en polvo de curado a baja temperatura, procedimiento de recubrimiento relacionado y sustratos recubiertos**

30 Prioridad:
29.09.2003 US 673313

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.03.2012

73 Titular/es:
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:
**Ambrose, Ronald R.;
Duffy, Shawn P. y
Chasser, Anthony M.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 895 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).

DESCRIPCION

Recubrimientos en polvo de curado a baja temperatura, procedimiento de recubrimiento relacionado y sustratos recubiertos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo; más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo termoestables de curado a baja temperatura. Las composiciones producen de manera conveniente recubrimientos que tiene propiedades de comportamiento deseadas cuando están curadas, y que son estables cuando están sin curar.

Antecedentes de la invención

- 10 Las composiciones de recubrimiento se han usado desde hace mucho tiempo para proporcionar a la superficie de artículos ciertas características físicas deseadas, tales como color, brillo y duración. Muchas composiciones de recubrimiento están basadas en un vehículo líquido, el cual se evapora después de aplicada la composición. En los últimos años, las composiciones en polvo han pasado a ser cada vez más populares, dado que estos recubrimientos son inherentemente bajos en contenido orgánico volátil (VOCs), su uso reduce las emisiones al aire durante los procedimientos de aplicación y de curado, en comparación con los recubrimientos líquidos.

- 15 Los recubrimientos en polvo se curan típicamente mediante el calentamiento del sustrato recubierto a una temperatura elevada. Estas temperaturas casi siempre exceden de 125°C, y comúnmente alcanzan aproximadamente 190°C a 205°C. Durante el procedimiento de curado, las partículas de polvo se funden, fluyen, y coalescen, y los componentes del recubrimiento en polvo reaccionan. Además de no emitir ningún VOCs al medio ambiente durante los procedimientos de aplicación o curado, los sistemas de recubrimiento en polvo son extremadamente eficaces dado que son esencialmente no productores de residuos (es decir, el rendimiento de aplicación es aproximadamente del 100 por ciento). Dadas las temperaturas de curado relativamente altas (es decir, superiores a 125°C) de la mayoría de los recubrimientos en polvo, su uso, para fines prácticos, está frecuentemente limitado a sustratos que pueden resistir dichas altas temperaturas o que pueden calentarse a una temperatura apropiada durante un tiempo lo suficiente largo como para que se produzca el curado.

- 20 A pesar del deseo de disponer de composiciones en polvo de curado a baja temperatura, dos problemas han impedido su producción y uso de manera general – su estabilidad mecánica y su estabilidad química. Los polvos convencionales que usan resinas con una temperatura de transición vítrea (“Tg”) inferior a 60°C pueden encontrar problemas de estabilidad de almacenamiento, especialmente después de exposición prolongada al calor, y llegar a fundirse, sinterizarse o formar grumos con el transcurso de los días. De manera similar, la exposición prolongada al calor puede destruir la estabilidad química de un polvo si este incluye reticulantes que reaccionan a temperaturas por debajo de aproximadamente 170°C; si se usa un reticulante con una temperatura de curado más baja, el curado puede iniciarse durante el almacenamiento incluso aunque no se haya formado la película. La prematura gelación que se produce en estas formulaciones en polvo da como resultado recubrimientos que tienen tiempos de gel acortados. No es inusual que los polvos de curado a baja temperatura pierdan >50 por ciento de su tiempo de gel como un resultado de la prematura gelación.

- 25 Los problemas encontrados cuando un polvo pierde o bien estabilidad mecánica o bien química pueden ser severos. Una pobre estabilidad mecánica crea obvias consecuencias de manipulación, aplicación y aspecto. Una pobre estabilidad química pobre crea consecuencias más sutiles que incluso problemáticas. Por ejemplo, un polvo que tiene pobre estabilidad química fluidificará y se comportará como un polvo virgen, pero debido a que ha adelantado su reactividad (es decir, ha llevado a cabo algo de gelación prematura), demuestra un flujo restringido o no fluye en absoluto durante el curado. El resultado puede ser un recubrimiento que tiene un aspecto de “piel de naranja”, una textura rugosa o partes gelificadas.

- 30 De manera ideal, un polvo no debería perder sus propiedades de manipulación bajo almacenamiento a temperatura elevada y el tiempo de gel debería seguir siendo el mismo que el del material virgen. Para lograr esto, los polvos típicamente se formulan con resinas que tienen una Tg superior a aproximadamente 60°C y/o reticulantes que reaccionan a temperaturas de aproximadamente 170°C o superiores. Sin embargo, dichos polvos no son de curado a baja temperatura. Los polvos de curado a baja temperatura que tienen resinas con Tg más bajas o reticulantes de temperatura más bajas pueden requerir almacenamiento costoso protegido bajo instalaciones de aplicación con refrigeración y aire acondicionado para contrarrestar su inherente falta de estabilidad, o deben prepararse usando técnicas especiales.

- 35 De acuerdo con ello, existe una necesidad en la técnica de los recubrimientos de recubrimientos en polvo de curado a baja temperatura que tengan un amplio intervalo de aplicación, que tengan igualmente un nivel aceptable de duración cuando curan sobre el producto acabado y buena estabilidad a temperatura ambiente.

55

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a composiciones en polvo curables que comprenden generalmente (a) al menos un compuesto aminourea terciario, al menos un compuesto aminouretano terciario, o mezclas de los mismos, y (b) una resina epoxi/hidroxilo que está comprendida por al menos una resina epoxi y al menos una resina hidroxilo que han sido combinadas, en la que la resina hidroxilo está seleccionada entre poliésteres, poliéteres, poliuretanos y acrílicos hidroxilo funcionales. De manera sorprendente, se ha descubierto que estas resinas, cuando se usan con los presentes compuestos aminourea y/o aminouretano terciarios, curan formando un recubrimiento adecuado sin la ayuda de reticulantes, aceleradores, u otros aditivos típicamente considerados en la técnica como necesarios para curar estas resinas. Los recubrimientos curados que resultan a partir de las presentes composiciones tienen propiedades de comportamiento que son al menos tan buenas como las composiciones de recubrimiento en polvo preparadas con las mismas resinas y agentes de curado convencionales, pero que carecen de las composiciones aminourea o aminouretano terciarias descritas en la presente invención. De manera significativa, este resultado deseable se logra usando temperaturas de curado mucho más bajas que las usadas para productos convencionales. De acuerdo con ello, las presentes composiciones son de curado a baja temperatura. "Curado a baja temperatura" tal como se usa en la presente invención, se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo que curan a una temperatura entre aproximadamente 80°C y 125°C. Sin embargo, la presente invención no está limitada a este intervalo de temperatura y igualmente proporciona películas curadas a temperaturas superiores e incluso mayores de 190°C.

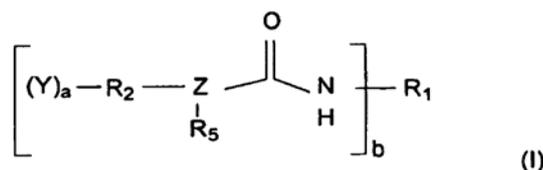
Como un resultado de ser de curado a baja temperatura, las presentes composiciones pueden usarse sobre sustratos que son sensibles a temperaturas superiores a aproximadamente 125°C. Los ejemplos incluyen, pero sin limitarse a ellos, plásticos tales como composiciones termoestables y termoplásticas, y madera. Estas composiciones pueden usarse igualmente para recubrir piezas de metal grueso que no pueden calentarse por encima de aproximadamente 95°C debido a su tamaño. Son igualmente adecuados los artículos de fabricación que incluyen una diversidad de sustratos; por ejemplo, los motores que contienen tanto componentes de metal como de caucho pueden recubrirse adecuadamente usando las presentes composiciones en polvo de curado a baja temperatura.

Las presentes composiciones han superado igualmente algunas de las dificultades que se habían observado con otras composiciones de recubrimiento en polvo, particularmente otros polvos de curado a baja temperatura. Por ejemplo, las presentes composiciones en polvo son estables al almacenamiento, y reducen, si es que no eliminan, los problemas con la estabilidad química y mecánica observada con otras composiciones en polvo de curado a baja temperatura. Las presentes composiciones pueden almacenarse a temperatura ambiente, y estas no continúan catalizando la reacción de la resina después de la eliminación del calor. Más aún, las presentes composiciones en polvo pueden prepararse usando procedimientos convencionales conocidos en la técnica para la preparación de composiciones de recubrimiento en polvo; no se necesitan procedimientos o manipulaciones especiales. De acuerdo con ello, las presentes composiciones proporcionan un avance significativo en la técnica de recubrimientos en polvo de curado a baja temperatura.

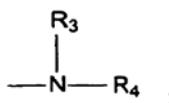
Los procedimientos para el recubrimiento de sustratos que usan las presentes composiciones en polvo, y los sustratos recubiertos con ellos, entran igualmente dentro del ámbito de la presente invención. Igualmente, se encuentran incluidos dentro de la presente invención diversos catalizadores de curado a baja temperatura.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de recubrimiento en polvo curable que comprende: (a) al menos un material que tiene la estructura de Fórmula (I):



en la que R₁ es un radical orgánico que tiene 6 a 25 átomos de carbono; R₂ es un grupo hidrocarburo multivalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono; Y es



R₃ y R₄ son independientemente grupos alquilo o arilo que tienen 1 a 8 átomos de carbono; Z es oxígeno o nitrógeno; R₅ está ausente cuando Z es oxígeno y R₅ es hidrógeno, un grupo alquilo o arilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o (Y)_a-R₂- cuando Z es nitrógeno; a y b son números enteros; a es al menos 1; b es 1 a 3; y (b) una resina epoxi/hidroxilo que está comprendida por al menos una resina epoxi y al menos una resina hidroxilo que han sido combinadas, en la que la resina hidroxilo está seleccionada entre poliésteres, poliéteres, poliuretanos y acrílicos

hidroxilo funcionales. Se da por entendido que cuando Z es oxígeno, está representado un compuesto aminouretano terciario y cuando Z es nitrógeno, la Fórmula I representa un compuesto aminourea terciario. Si existen grupos R₃ y R₄ múltiples, cada R₃ y cada R₄ pueden ser el mismo o diferentes de cualquier otro R₃ o R₄. Por ejemplo, un R₃ puede tener un carbono y el otro dos carbonos, etc. Igualmente, cuando existen grupos Y, R₂ y Z múltiples, cada Y, R₂ y Z pueden ser el mismo o diferentes de otros grupos Y, R₂ y Z. "a", tal como se ha indicado anteriormente, es al menos 1. Cada grupo "a" puede estar unido a cualquiera de los carbonos del grupo R₂, incluso teniendo en cuenta que generalmente se representan en la Fórmula I como unido al carbono terminal; más de un grupo "a" puede estar unido a un carbono particular. Se da por entendido que cada grupo "b" estará unido a un carbono a partir del cual se extiende un grupo isocianato.

El material de la Fórmula I puede ser un oligómero en el que R₁ es un radical orgánico monovalente, divalente, o trivalente; los radicales divalentes son particularmente adecuados. El radical R₁ puede ser alifático, tal como hexametileno, cicloalifático tal como ciclohexileno, cicloalifático sustituido tal como 1,3,3-trimetilciclohexilmetileno, o aromático tal como fenileno. Los cicloalifáticos sustituidos son particularmente adecuados, especialmente el 1,3,3-trimetilciclohexilmetileno. Por ejemplo R₁ puede ser el resto de un isocianato o poliisocianato. Los ejemplos de restos R₂ adecuados incluyen etileno, *n*-propileno, e *iso*- y *n*-butileno. En una composición particularmente adecuada, Z es nitrógeno, R₁ es 1,3,3-trimetilciclohexilmetileno, R₂ es propileno, R₃ y R₄ son ambos grupos metilo, y R₅ es hidrógeno.

El material del componente (a) puede prepararse mediante la reacción de un poliisocianato orgánico, particularmente un diisocianato, con una poliamina que contenga un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo amina terciaria para la realización de una aminourea o con un alcohol o polialcohol que contenga al menos una amina terciaria para la realización de un aminouretano. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos. Los diisocianatos son particularmente adecuados, aunque pueden usarse poliisocianatos superiores. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno y derivados de los mismos, y diisocianato de tolueno. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena recta tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianatos cicloalifáticos que incluyen diisocianato de isofozona y 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo). Los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son triisocianato de 1,2,4-benceno, polifenil isocianato de polimetileno y el isocianurato de diisocianato de isofozona. El diisocianato de isofozona es especialmente adecuado.

Los ejemplos de poliaminas que contienen un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo amina terciaria son dimetilaminopropilamina y 2-amino-5-dietilaminopentano. Un ejemplo de un alcohol que contiene una amina terciaria es dimetilaminopropanol. La dimetilaminopropilamina es particularmente adecuada.

La poliamina o amino alcohol y el poliisocianato se combinan en una relación equivalente de aproximadamente 1.1. La poliamina se calienta hasta aproximadamente 50°C, y el poliisocianato se agrega dentro de un periodo de tiempo dentro del intervalo de aproximadamente una a dos horas, usualmente aproximadamente dos horas. Típicamente, el amino alcohol debería calentarse hasta aproximadamente 80°C antes de agregar el poliisocianato. Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa y se mantiene a una temperatura elevada, tal como 130°C a 170°C, hasta que el poliisocianato ha reaccionado completamente.

En una realización, el material del componente (a) comprende además un compuesto que contiene hidrógeno ácido; por ejemplo, el componente (a) puede comprender el producto de reacción de (i) un material que tiene la Fórmula I y (ii) un compuesto que contiene hidrógeno ácido. El compuesto que contiene hidrógeno ácido de (ii) puede ser un ácido carboxílico, un compuesto fenólico, un poliéster, un poliuretano o un polímero acrílico. Los compuestos fenólicos, especialmente polifenoles, son particularmente adecuados. Los fenoles adecuados incluyen el propio fenol y polifenoles tales como resorcinol, catecol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano (Bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(2-hidroxifenil)-metano, 4,4-dihidroxibenzofenona, y 1,5-dihidroxinaftaleno. El Bisfenol A es especialmente adecuado.

El producto de reacción usado en los recubrimientos de la presente invención puede prepararse mezclando el material que tiene la Fórmula I con el compuesto que contiene hidrógeno ácido en una relación equivalente de aproximadamente 1:1 a 1:2, tal como aproximadamente 1:1,87. El material de Fórmula I típicamente se calienta a una temperatura de aproximadamente 140°C a 180°C y se agrega el compuesto que contiene hidrógeno ácido. A continuación, la mezcla de reacción se mantiene usualmente a la temperatura elevada hasta que se vuelve transparente, lo cual indica la homogeneidad de la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se deja enfriar. Como alternativa, el componente amina terciaria (poliamina o amino alcohol) se mezcla con el compuesto que contiene hidrógeno ácido y se calienta para formar una solución. A continuación se agrega el componente isocianato para formar un producto de reacción y, a continuación, el producto se mantiene a temperatura elevada durante aproximadamente treinta minutos y se deja enfriar.

El componente (a) en las composiciones de la presente invención, con o sin el compuesto que contiene hidrógeno ácido, se usa como un catalizador, y típicamente tiene un punto de fusión de aproximadamente 23°C a 150°C, tal como aproximadamente 50°C a 100°C. Este intervalo de puntos de fusión ayuda a prevenir el que se produzca cualquier curado en la composición antes de la aplicación de calor. Esto mejora la estabilidad a largo plazo de composiciones curables en las que se usa el componente (a). No obstante, el punto de fusión del catalizador no es típica-

- mente demasiado alto, de manera que las presentes composiciones pierdan su caracterización como de “curado a baja temperatura”. En consecuencia, es deseable que el catalizador usado en las presentes composiciones tenga un punto de fusión de aproximadamente 23°C a 150°C. Si el punto de fusión está demasiado alejado por encima de este intervalo, la composición podría no curar de la manera deseada, y a temperaturas demasiado por debajo de este intervalo, la composición puede no ser tan estable debido a la prematura reticulación.
- 5 El componente (b) en las presentes composiciones es una resina que contiene epoxi y/o una resina que contiene siloxano. El término “resina que contiene epoxi” se usa en la presente invención para referirse a cualquier resina que tenga grupos funcionales epoxi incluyendo, por ejemplo, resinas poliepóxido y resinas que contienen epoxi/hidroxi.
- 10 En una realización de la presente invención, la resina usada es al menos una resina que contiene epoxi/hidroxi. Tal como se usa en la presente invención, el término “resina que contiene epoxi/hidroxi” se refiere generalmente a una composición que comprende tanto la funcionalidad epoxi como hidroxi. Una resina de este tipo se obtiene mezclando una o más resinas que contienen epoxi y una o más resinas que contienen hidroxi.
- Los ejemplos de resinas que contienen epoxi incluyen poliésteres, poliéteres, poliuretanos, o acrílicos hidroxi funcionales, preparadas usando procedimientos generalmente conocidos para los expertos en la técnica.
- 15 Las resinas epoxi funcionales pueden incluir, por ejemplo, acrílicos que tienen un resto glicidilo, tal como metacrilato de glicidilo. La resina usada puede ser también algo que típicamente se considera como un reticulante epoxi, tal como isocianurato de triglicidilo (“TGIC”).
- Los poliepóxidos pueden usarse igualmente como una fuente de funcionalidad epoxi. Los poliepóxidos usados en las presentes composiciones son aquellos que son adecuados para uso en recubrimientos en polvo, tales como los que contienen al menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula. En general, el peso equivalente epoxi puede variar desde aproximadamente 180 hasta aproximadamente 4000 en base a los sólidos del poliepóxido, tal como entre aproximadamente 500 y 1000. Los poliepóxidos pueden ser saturados o insaturados, y pueden ser alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Estos pueden contener sustituyentes tales como halógenos, grupos hidroxilo, y grupos éter.
- 20 Las clases adecuadas de poliepóxidos incluyen epoxi éteres obtenidos mediante la reacción de una epihalohidrina tal como epiclorhidrina con un polifenol en la presencia de un álcali. Los polifenoles adecuados incluyen resorcinol, catecol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano (Bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(2-hidroxifenil)-metano, 4,4-dihidroxibenzofenona, y 1,5-dihidroxinaftaleno. El éter diglicidilo de Bisfenol A es especialmente adecuado. Las resinas epoxi se encuentran comercialmente disponibles de Resolution Performance Products en su línea EPON de resinas. Son particularmente adecuadas la EPON 1001, EPON 1002, y mezclas de las mismas.
- 25 Otros poliepóxidos adecuados incluyen éteres de poliglicidilo de alcoholes polihídricos. Estos compuestos pueden obtenerse de alcoholes polihídricos tal como etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, 1,6-hexileno glicol, neopentil glicol, dietileno glicol, glicerol, trimetilol propano, y pentaeritrol. Estos compuestos pueden igualmente obtenerse de polioles polímeros, siempre y cuando que cumplan con las limitaciones de Tg necesarias para mantener la estabilidad en la composición de la presente invención. Algunos de estos compuestos pueden necesitar ser tratados para hacerles suficientes para uso en recubrimientos en polvo. Los polímeros acrílicos epoxi funcionales pueden igualmente usarse como materiales de partida, tal como metacrilato de glicidil (GMA), al igual que pueden serlo otros compuestos epoxi funcionales, tal como isocianurato de triglicidil (TGIC).
- 30 Los ejemplos de otros poliepóxidos adecuados incluyen ésteres poliglicidilo de ácidos policarboxílicos. Estos compuestos pueden formarse mediante la reacción de epiclorhidrina u otro material epoxi con un ácido policarboxílico alifático o aromático tal como ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, o ácido trimelítico. Los ácidos grasos insaturados dimerizados que contienen aproximadamente 36 átomos de carbono (Acido Dímero) y ácidos policarboxílicos polímeros tal como caucho acrilonitrilo-butadieno con terminación carboxilo pueden usarse igualmente en la formación de estos ésteres poliglicidilo de ácidos policarboxílicos.
- 35 Los poliepóxidos obtenidos de la epoxidación de un compuesto alicíclico olefinicamente insaturado son igualmente adecuados para uso en la composición curable de la presente invención. Estos poliepóxidos son no fenólicos se se obtienen mediante la epoxidación de olefinas alicíclicas con, por ejemplo, oxígeno, ácido perbenzoico, monoperacetato de aldehído-ácido, o ácido peracético. Dichos poliepóxidos incluyen los éteres y ésteres alicíclicos epoxi bien conocidos en la técnica.
- 40 Otros poliepóxidos adecuados incluyen resinas novolaca epoxi. Estas resinas se obtienen mediante la reacción de una epihalohidrina con el producto de condensación de aldehído y fenoles monohídricos y polihídricos. Un ejemplo típico es el producto de reacción de epiclorhidrina con un condensado de fenol-formaldehído. Cuando la resina que contiene epoxi usada en la presente invención es un poliepóxido, la composición en polvo cura en la ausencia de cualquier componente adicional.
- 45 50 55

Típicamente, la resina del componente (b) está presente en la composición curable de la presente invención en un intervalo de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, tal como aproximadamente 30 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de la composición curable. El material del componente (a) está típicamente presente en las composiciones de la invención en un intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta 10 por ciento en peso, tal como 0,5 a 5 por ciento en peso. Se espera que la velocidad de curado se incremente conforme se incremente la concentración del componente (a), y que estos incrementos sean directamente proporcionales entre sí. Sin embargo, de manera sorprendente no se ha señalado disminución en la estabilidad química o mecánica conforme se usan proporciones de catalizador superiores; la estabilidad se comporta frecuentemente de manera inversamente proporcional a la reactividad, dado que conforme se incrementa la reactividad, disminuye la estabilidad. Esta estabilidad mantenida con el incremento de reactividad es otra ventaja aún de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento en polvo de la presente invención pueden opcionalmente contener aditivos tales como ceras para flujo y humectación, agentes para el control del flujo, tales como poli(2-etilhexil)acrilato, aditivos desgasificantes tales como benzoina y cera MicroWax C, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades del recubrimiento, antioxidantes y similares. Estos aditivos opcionales, cuando se usan, pueden estar presentes en cantidades de hasta 10 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de recubrimiento, y si se usan, típicamente comprenderán aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso. Igualmente, puede incluirse cualquiera de los diversos pigmentos convencionalmente usados en la técnica de los recubrimientos en polvo. El peso del pigmento puede ser de hasta 80 por ciento del peso del recubrimiento completo y usualmente es de alrededor del 35 por ciento en peso del recubrimiento. Las composiciones pueden comprender además una pluralidad de partículas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, o mezclas de las mismas, que contribuyen a la resistencia a las manchas y/o rayado de los recubrimientos. Dichas partículas se encuentran descritas en la No. de Serie 10/007.149, presentada el 5 de Diciembre, de 2001, la cual se incorpora en la presente invención como referencia. Los pigmentos o aditivos sólidos en forma de nanopartículas pueden igualmente incluirse en las presentes composiciones para el mismo fin.

Es un descubrimiento a la vez significativo y sorprendente el que las presentes composiciones puedan curar a baja temperatura en la ausencia de cualquier componente adicional, tal como un agente reticulante y/o acelerador típicamente usado conjuntamente con resinas que contienen epoxi y resinas que contienen siloxano, y que se pensaba que se requerían. Por ejemplo, se había informado previamente que los silixanos con grupos alcoxi o grupos hidrógeno activos solamente curan con compuestos que son reactivos con estos grupos tales como melaninas alcoxiladas, agentes reticulantes de urea/formaldehído, poliisocianatos y anhídridos. Aunque los autores de la presente invención no desean teorizar, se estima que el componente (a) de la presente invención cataliza la reacción de las moléculas de epóxido o las moléculas de siloxano entre sí. Esto es lo contrario con respecto al mecanismo convencional de acción, en el cual un catalizador de este tipo sería de esperar que facilitara la reacción entre los grupos funcionales sobre la resina y un agente reticulante. De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida además a un procedimiento para la iniciación del auto-curado de una resina que contiene epoxi y/o una resina que contiene siloxano, mediante la adición de cualquiera de los catalizadores descritos en la presente invención a una resina que contiene epoxi y/o una resina que contiene siloxano.

En la realización de la presente invención en la que la resina que contiene epoxi es una resina que contiene epoxi/hidroxi, se estima que se produce un mecanismo de curado dual. Más específicamente, se estima que la funcionalidad epoxi e hidroxi curan entre sí; igualmente, se estima que el componente (a) usado en la presente composición cataliza la reacción de grupos epoxi entre sí. No obstante, los autores de la presente invención no desean teorizar por ningún mecanismo.

La densidad reticulante de las composiciones de recubrimiento curadas puede controlarse en una gran proporción mediante el control de la cantidad de catalizador agregado a la composición. Las cantidades superiores de catalizador usualmente gelifican las películas más rápidamente y pueden reticular las películas de manera más eficaz. De manera significativa, las presentes composiciones, tras curarse, tiene propiedades de comportamiento al menos iguales a las de los recubrimientos en polvo convencionales, en los cuales se usan reticulantes convencionales. Esto tiene que ver con la capacidad para mantener el aspecto medido mediante un cierto número de propiedades relevantes para los recubrimientos curados, tales como resistencia a los disolventes, dureza al lápiz, y resistencia al impacto y la corrosión. Las presentes composiciones ofrecen igualmente beneficios adicionales, tales como ahorro de costes asociados con la capacidad de curar a baja temperatura. Más aún, la eliminación de reticulantes y/o aceleradores en ciertas realizaciones de la presente invención es un ahorro adicional de costes.

Las presentes composiciones de recubrimiento pueden prepararse mediante procedimientos convencionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, los componentes se mezclan, en primer lugar, intensamente con el fin de asegurar la homogeneidad espacial de los ingredientes. A continuación, la composición se funde íntimamente mediante amasado en una extrusora. Las temperaturas de zona típicas durante la extrusión varían desde 40°C hasta 125°C, tal como 45°C a 100°C. El extrudato que sale se enfría rápidamente con el fin de terminar la polimerización. A continuación, la granza resultante se microniza en forma de polvo con un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 200 micrómetros, tal como 1 a 100 micrómetros. Los procedimientos de pulverizado son bien conocidos. El pulverizado puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante molinos de clasificación por aire, molinos de impacto, molinos de bolas, u otros mecanismos inductores de la rotura. Los post-aditivos que mejoran la fluidización de la masa de polvo y/o

mejoran la resistencia a la fusión por impacto, pueden incorporarse dentro del producto final antes o después de la micronización. Tal como se ha indicado, el uso de procedimientos de preparación de recubrimientos en polvo convencionales es otra ventaja de la presente invención.

5 De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida además a composiciones de recubrimiento en polvo que curan a una temperatura de entre 80°C y 125°C que comprenden una resina y un agente de curado y en la que substancialmente todo el agente de curado se extruye con la resina; "substancialmente todo" significa la cantidad de agente de curado necesario para curar completamente la resina. La presente invención está dirigida además a dichas composiciones que no curan a temperaturas por debajo de aproximadamente 70°C, tal como a temperatura ambiente, del tipo de muchos productos de curado a baja temperatura comercialmente disponibles.

10 Típicamente, los presentes recubrimientos en polvo tendrán tamaños de partícula promedios de varían entre 15 y 200 micrómetros, tal como entre aproximadamente 25 y 50 micrómetros.

15 Las composiciones de recubrimiento en polvo de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato por cualquiera de un cierto número de vías, lo más frecuentemente mediante pulverización electrostática. El recubrimiento en polvo puede aplicarse en un único barrido o en diversas pasadas con el fin de proporcionar una película que tenga un espesor después del curado de desde aproximadamente 25 hasta 250 micrómetros, usualmente 50 a 100 micrómetros. Igualmente, pueden usarse otros procedimientos convencionales para la aplicación del recubrimiento.

20 Después de la aplicación, las presentes composiciones pueden curarse mediante calentamiento a una temperatura de entre aproximadamente 80°C y 190°C, preferiblemente entre aproximadamente 80°C y 125°C, durante un período que varía desde aproximadamente 3 minutos hasta 30 minutos, tal como 10 a 20 minutos. El calentamiento puede efectuarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, típicamente introduciendo el sustrato recubierto en un horno. Igualmente, puede usarse radiación IR para curar por calor los sustratos recubiertos.

25 De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida también a procedimientos para el recubrimiento de un sustrato, que comprenden la aplicación al sustrato de una o más composiciones de recubrimiento descritas en la presente invención y el curado del recubrimiento a una temperatura de entre aproximadamente 80°C y 190°C, tal como entre aproximadamente 80°C y 165°C o entre aproximadamente 105°C y 150°C. Se estima que en dichos procedimientos, el epoxi en la realización de resina que contiene epoxi o el siloxano en la realización que contiene siloxano se auto-curarán, o reaccionarán entre sí mediante homopolimerización; esta reacción está catalizada por las presentes composiciones de aminourea terciaria o aminouretano terciario. De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida además a una capa de recubrimiento curada que comprende una resina que contiene epoxi y/o una resina que contiene siloxano y uno o más de los catalizadores descritos en la presente invención, en la que el epoxi y/o siloxano tiene auto-curado. Para algunas realizaciones, en las que se usa un agente de curado adicional, las resinas experimentarán tanto un auto-curado como una reticulación con el agente de curado.

30 Un cierto número de sustratos son adecuados para recubrimiento de acuerdo con los procedimientos de la presente invención, incluyendo plásticos tales como termoestables o termoplásticos, cartón, papel, madera, metal, tablero de aglomerado y tablero de fibra de densidad media o mezclas de las mismas. Los sustratos recubiertos de acuerdo con los presentes procedimientos entran igualmente dentro del ámbito de la presente invención.

35 Tal como se usa en la presente invención, salvo que expresamente se especifique lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente invención está destinado a incluir todos los sub-intervalos incluidos en él. El plural abarca el singular y viceversa. Igualmente, tal como se usa en la presente invención, el término "polímero" se entiende que se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Ejemplos

45 Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención, y no deberían considerarse como limitativos de la invención de ningún modo.

Ejemplo 1

Los ingredientes siguientes se usaron para preparar un catalizador de Fórmula I, en el que se usó un compuesto que contiene hidrógeno ácido.

Ingrediente	Peso, g	Equivalentes	Por ciento en peso
Dimetilaminopropilamina	204,4	1,000	23,95%
Diisocianato de isoforona ("IPDI") ¹	222,2	1,000	26,05%
Bisfenol A ("BPA") ²	426,6	3,74	50,00%

(Continuación)

¹ Disponible de Hüls America, Inc.² 4,4'-isopropilidenedifenol, disponible de Dow Chemical Co.

5 La dimetilaminopropilamina se cargó en un reactor adecuado y se calentó a 50°C. Se agregó el IPDI a través de un embudo de adición durante un periodo de dos horas. La temperatura de la mezcla de reacción se dejó incrementar hasta 90°C durante la adición. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se calentó a 130°C y se mantuvo a dicha temperatura hasta que el análisis por infrarrojos indicó el agotamiento del isocianato. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 160°C y se agregó el Bisfenol A. La mezcla de reacción se mantuvo a 160°C hasta que la solución se volvió transparente, lo que indicó la completa fusión del Bisfenol A. La mezcla de reacción se vertió en caliente y se dejó enfriar y solidificar. El producto sólido final tenía un contenido en sólidos de aproximadamente 98 por ciento y un peso molecular promedio en número de 336, medido mediante cromatografía de permeación de gel usando poliestireno como un patrón.

Ejemplo 2

Los ingredientes siguientes se usaron para preparar un catalizador de Fórmula I, en el que no se usó un compuesto que contiene hidrógeno ácido.

Ingrediente	Peso, g	Equivalentes	Por ciento en peso
Dimetilaminopropilamina	204,4	1,000	47,9%
Diisocianato de isoforona (IPDI)	222,2	1,000	52,1%

15 La dimetilaminopropilamina se cargó en un reactor adecuado y se calentó a 50°C. Se agregó el IPDI a través de un embudo de adición durante un periodo de dos horas. La temperatura de la mezcla de reacción se dejó incrementar hasta 90°C durante la adición. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se calentó a 130°C y se mantuvo a dicha temperatura hasta que el análisis por infrarrojos indicó el agotamiento del isocianato. La mezcla de reacción se vertió en caliente y se dejó enfriar y solidificar. El producto sólido final tenía un contenido en sólidos de aproximadamente 98 por ciento y un peso molecular promedio en número de 336, medido mediante cromatografía de permeación de gel usando poliestireno como un patrón.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

25 Las Muestras 3 y 4 se prepararon usando los componentes y cantidades mostradas en la TABLA 1, incluyendo los productos preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. Los recubrimientos se prepararon mediante el premezclado de los ingredientes en un mezclador de tres cuchillas con una velocidad de rotación de 3500 rpm. A continuación, la premezcla se extruyó en una extrusora de doble tornillo de 19 mm que operaba a una temperatura de 80°C. El extrudato se enfrió rápidamente y se prensó en forma de granza. La granza se micronizó a un tamaño de partícula promedio de 35 micrómetros usando un Hosokawa Air-Clasifying Mill (ACM).

TABLA 1

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
EPON 1001 ³	-	-	340 g	340 g
EPON 2002 ⁴	-	-	140 g	140 g
DER 642 ⁵	-	480 g	-	-
PD 9060 (Acrílica GMA) ⁶	480 g	-	-	-
Producto del Ejemplo 1	15 g	15 g	15 g	-
Producto del Ejemplo 2	-	-	-	7,5 g
Benzoína ⁷	4 g	4 g	4 g	4 g
Modaflow ⁸	9 g	9 g	9 g	9 g
Goresil 210 ⁹	50 g	50 g	50 g	50 g

TABLA 1 (Cont.)

TiO ₂	150 g	150 g	150 g	150 g
³ EPON 1001 es un epoxi BPA que tiene funcionalidad hidroxilo, un peso equivalente hidroxilo de 389, tipo híbrido convencional, con un peso equivalente epoxi de 550 de Resolution Performance Products. ⁴ EPON 2002 es un epoxi BPA, tipo híbrido convencional, con un peso equivalente epoxi de 750, y un peso equivalente OH igual a 376 de Resolution Performance Products. ⁵ DER 642 es una resina NOVALAC de Dow Chemical. ⁶ PD 9060 es una resina acrílica GMA de Anderson Development. ⁷ Agregado como un desgasificador. ⁸ Un copolímero acrílico aditivo de flujo, aditivo anti-cráter, de Solutia, Inc. ⁹ Partículas de sílice, 2 micrómetros de tamaño de partícula promedio, 10 micrómetros de tamaño de partícula más larga, de CED Process Minerals, Inc.				

5 Los recubrimientos se pulverizaron sobre paneles de acero Bonderite 1000 y se curaron a 115,6°C durante 25 minutos. Después del curado, los paneles se sometieron a un cierto número de ensayos convencionales en la industria para el ensayo de recubrimientos. En la TABLA 2 se muestran los ensayos y resultados.

TABLA 2

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
100 frotados dobles en MEK ¹⁰	Sin deterioro	Sin deterioro	Sin deterioro	Sin deterioro
Impacto inverso/directo ¹¹	<2,26/<2,26	7,91/11,3	18,08/18,08	18,08/18,08
QUV 340 después de 400 horas ¹²	60 → 60	60 → 20	60 → 15	60 → 15
Aspecto ¹³	PCI = 1	PCI = 7	PCI = 7	PCI = 6
Tiempo de gel ¹⁴	6:00	3:00	3:00	3:00
1000 horas en niebla salina 100F ¹⁵	2 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento
1000 horas en condiciones húmedas 100F ¹⁶	< 1 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento	<1 mm de deslizamiento
Estabilidad del polvo (productos químicos) ¹⁷	6:00	3:00	3:00	3:00

¹⁰ Procedimiento Recomendado #8 del Powder Coatings Institute ("PCI"). ("Sin deterioro" significa que el recubrimiento está completamente curado.)

¹¹ ASTM D2794 (Intervalo <2,26 N.m a 18,08 N.m; 18,08 N.m = completa flexibilidad.)

¹² ASTM D4587 (resultados reportados en lecturas tomadas con brillo a 20° inicialmente → después de 400 horas de exposición QUV.)

¹³ Patrones visuales del PCI (Intervalo 1 a 10, siendo 10 el más suave.)

¹⁴ Procedimiento Recomendado #6 del PCI (tiempo de gel reportado en minutos:segundos.)

¹⁵ ASTM B117 (<1 mm = sin efecto por la niebla salina.)

¹⁶ ASTM B1735 (<1 mm de deslizamiento = sin efecto por la humedad.)

¹⁷ Procedimiento Recomendado #1 del PCI a 32°C (estabilidad reportada en minutos:segundos.)

Los resultados de la TABLA 2 confirman que pueden curarse una diversidad de resinas epoxi/hidroxi a baja temperatura de acuerdo con la presente invención. La muestra acrílica (Muestra 1) se comportó como sería de esperar en el ensayo de impacto y QUV, es decir, no bien al principio y muy bien al final. Los epoxis Bisfenol A que tienen funcionalidad hidroxilada (Muestras 3 y 4) se comportan especialmente bien con la presente invención, proporcionando el valor más alto de resistencia al impacto, resistencia a la humedad y niebla salina, y resistencia química; aunque los resultados de QUV fueron más bajos que con las otras muestras, lo cual sería de esperar con este tipo de resina. Un experto en la técnica podría elegir la resina apropiada en base a las cualidades deseadas del recubrimiento curado, usando los presentes catalizadores para efectuar el curado a bajas temperaturas.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

La Muestra 3 preparada tal como se ha descrito anteriormente, se ensayó para determinar su estabilidad usando técnicas convencionales tal como se ha expuesto anteriormente. La estabilidad de la Muestra 3 se comparó igualmente con la estabilidad de la Muestra 5, preparada de la misma manera que la Muestra 3, excepto usando tres gramos de 2-metilimidazol como el catalizador, en lugar del catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1. Igualmente, se comparó una resina poliepóxido convencional curada con un poliéster ácido (PCF 80147, comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.). Los recubrimientos se aplicaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 2. Sin embargo, el producto comercialmente disponible se curó a temperatura superior (162,8°C) comparada con los 115,6°C para la Muestra 3 y la Muestra 5.

TABLA 3

	PCF 80147	Muestra 3	Muestra 5
Estabilidad mecánica después de una semana a 32°C	Excelente	Excelente	Excelente
Estabilidad química:			
Gel inicial @ 145°C	4:00	3:00	1:30
Gel después de una semana @ 32°C	4:00	3:00	:40
100 frotados dobles en MEK	Sin deterioro	Sin deterioro	Sin deterioro

Los ensayos de estabilidad química y de estabilidad mecánica fueron idénticos, y se llevaron a cabo colocando el polvo de libre fluidez, virgen, en un vaso cerrado y depositando el vaso en un baño de agua calentado (Procedimiento Recomendado #1 del PCI, tal como se ha descrito en la TABLA 2). Después de una semana, las muestras se evaluaron para determinar la estabilidad mecánica usando un ranking visual. Un polvo de libre fluidez es excelente; el ranking convencionalmente usado en la industria es el siguiente: excelente > bueno > pastoso > grumoso > fundido > sinterizado. Todas las muestras tenían una excelente estabilidad mecánica.

Después del ranking visual para determinar la estabilidad mecánica, se tomaron los tiempos de gel del polvo envejecido de acuerdo con el Procedimiento Recomendado #6 del PCI con el fin de evaluar la estabilidad química del recubrimiento en polvo. Un tiempo de gel más lento se traduce en un aumento en el peso molecular. Un recubrimiento en polvo no debe tener aumento en el peso molecular durante el almacenamiento. Tal como se muestra en la TABLA 3, únicamente la Muestra 5 (catalizador de 2-metilimidazol) mostró aumento; el producto comercial y el producto de la presente invención no aumentaron con el tiempo.

El curado en disolvente (100 frotados dobles en MEK – Procedimiento Recomendado #8 del PCI) se usó como una indicación del curado de la película. Cuando una película tiene excelente resistencia al disolvente, esto es una indicación de que se ha producido un completo curado. La Muestra 3 de la presente invención experimentó un completo curado al igual que las otras muestras ensayadas.

De acuerdo con ello, la composición de curado a baja temperatura de la presente invención se comportó igual al producto de curado a alta temperatura comercialmente disponible usando reticulantes convencionales y se comportó mejor que una muestra que usa un agente de curado a baja temperatura fuera del ámbito de la presente invención.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

La Muestra 6 se preparó combinando los ingredientes mostrados en la TABLA 4 de acuerdo con el Ejemplo 3. La Muestra 6 se usó para recubrir paneles y se ensayó, igualmente tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

TABLA 4

	Muestra 6
ALBESTER 3110 ¹⁸	352 g
CRYLCOAT 290 ¹⁹	48 g
TGIC ²⁰	135 g
URAFLOW B	4 g
TiO ₂	214 g
W-10 BARYTES ²¹	58 g
RESIFLOW PL-200	8 g
Producto del Ejemplo 1	20 g
Tiempo de gel a 145°C	0:55
100 frotados dobles en MEK	Sin deterioro
¹⁸ Poliéster funcional hidroxilo, peso equivalente de OH = 190, comercialmente disponible de Eastman Chemical Company. ¹⁹ Poliéster funcional hidroxilo, peso equivalente de OH = 1870, comercialmente disponible de UCB Chemical. ²⁰ Resina funcional epoxi-isocianurato de triglicidilo, comercialmente disponible de Vantico, Inc. ²¹ Carga de sulfato de bario, comercialmente disponible de Mountain Minerals.	

5 La Muestra 6 combina dos resinas que contienen hidroxilo con una resina epoxi y el catalizador de la presente invención. De nuevo, la resistencia química fue excelente. El tiempo de gel fue de nuevo rápido a 55 segundos, sobre una placa de gel a 145°C. Además, el compuesto curó después de un horneado durante 25 minutos a 121°C, lo cual es menor que los productos químicos híbridos de epoxi convencionales.

Ejemplo 6 (Ejemplo Comparativo)

La Muestra 7 se preparó combinando los ingredientes mostrados en la TABLA 5 de acuerdo con el Ejemplo 3. La Muestra 7 se usó para recubrir paneles y se ensayó, igualmente tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

10

TABLA 5

	Muestra 7
SILRES 604 ²²	500 g
URAFLOW B	3,6 g
RESIFLOW PL-200	7,3 g
Polvo mate 542DG ²³	5 g
TiO ₂	200 g
Producto del Ejemplo 1	5 g
Tiempo de gel a 145°C	1:05
100 frotados dobles en MEK	Sin deterioro
²² Resina de siloxano, comercialmente disponible de Wacker-Chemie GMBH. ²³ Agente desgasificante, comercialmente disponible de Micro Powders.	

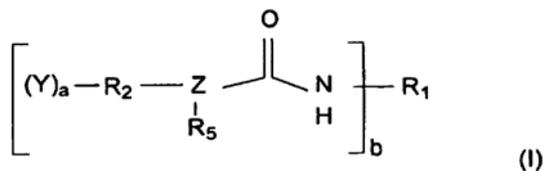
La Muestra 7 usa una resina de siloxano conjuntamente con el catalizador de la presente invención. De nuevo, la resistencia química fue excelente. El tiempo de gel fue de 65 segundos sobre una placa de gel a 145°C, con únicamente 1 por ciento de catalizador sobre la resina. Además, la composición curó después de un horneado durante 25 minutos a 149°C, proporcionando una película curada que no muestra deterioro después de 100 frotados dobles en MEK.

5

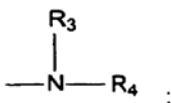
REIVINDICACIONES

1. Una composición en polvo curable que comprende:

(a) al menos un material que tiene la estructura de Fórmula (I):



5 en la que R₁ es un radical orgánico que tiene 6 a 25 átomos de carbono; cada R₂ es independientemente un grupo hidrocarburo multivalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono; Y es



10 cada R₃ y R₄ es independientemente grupos alquilo o arilo que tienen 1 a 8 átomos de carbono; cada Z es independientemente oxígeno o nitrógeno; R₅ está ausente cuando Z es oxígeno y R₅ es hidrógeno, un grupo alquilo o arilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o (Y)_a-R₂- cuando Z es nitrógeno; a es al menos 1; b es 1 a 3; y

(b) una resina epoxi/hidroxilo que está comprendida por al menos una resina epoxi y al menos una resina hidroxilo que han sido combinadas, en la que la resina hidroxilo está seleccionada entre poliésteres, poliéteres, poliuretanos y acrílicos con hidroxilo funcionales.

15 2. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que dicha composición cura a una temperatura de entre 80°C y 125°C.

3. La composición en polvo curable de la reivindicación 2, en la que dicha composición cura a una temperatura de entre 105°C y 120°C.

20 4. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que dicha composición cura a una temperatura superior a 125°C.

5. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que Z es nitrógeno, y R₅ es hidrógeno.

6. La composición en polvo curable de la reivindicación 5, en la que R₁ es 1,3,3-trimetilciclohexilmetileno o 1,1,3,3-tetrametilciclohexileno.

7. La composición en polvo curable de la reivindicación 5, en la que R₂ es n-propileno.

25 8. La composición en polvo curable de la reivindicación 5, en la que R₃ y R₄ son metilo.

9. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que el componente (a) comprende además un compuesto que contiene hidrógeno ácido.

10. La composición en polvo curable de la reivindicación 9, en la que el compuesto que contiene hidrógeno ácido es un compuesto fenólico.

30 11. La composición en polvo curable de la reivindicación 10, en la que el compuesto fenólico es un polifenol.

12. La composición en polvo curable de la reivindicación 11, en la que el polifenol es bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano.

13. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que (a) está presente en una cantidad que varía desde 0,5 hasta 10 por ciento en peso, y (b) está presente en una cantidad que varía desde 20 hasta 90 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso en el peso total de la composición.

35 14. La composición en polvo curable de la reivindicación 13, en la que (a) está presente en una cantidad que varía desde 3 hasta 5 por ciento en peso, y (b) está presente en una cantidad que varía desde 30 hasta 60 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso en el peso total de la composición.

15. Un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato que comprende:

(a) la aplicación a dicho sustrato de la composición en polvo de la reivindicación 1; y

(b) el curado de dicha composición.

16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha composición se cura a una temperatura de entre 80°C y 125°C.

17. Un sustrato recubierto de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 15.

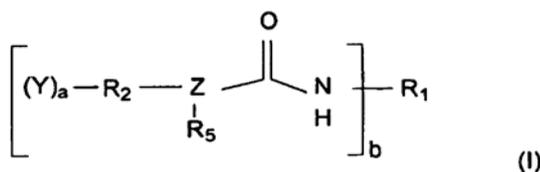
5 18. El sustrato de la reivindicación 17, en el que dicho sustrato comprende un polímero termoplástico, un polímero termoestable, cartón, papel, madera, tablero aglomerado, tablero de fibras de densidad media y/o metal.

19. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que R₂ es alquileo.

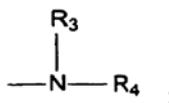
20. La composición en polvo curable de la reivindicación 1, en la que R₃ y R₄ son alquilo.

10 21. Una capa de recubrimiento curable que comprende la composición curada de la reivindicación 1, en la que la resina que contiene epoxi/hidroxi ha reaccionado entre sí durante el curado y dicho curado tiene lugar en la ausencia de un reticulante adicional.

22. Un procedimiento para la iniciación del auto-curado de una combinación de al menos una resina epoxi y al menos una resina hidroxi, que comprende la adición a una composición que comprende dicha resina(s) de un catalizador que tiene la estructura:



15 en la que R₁ es un radical orgánico que tiene 6 a 25 átomos de carbono; cada R₂ es independientemente un grupo hidrocarburo multivalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono; Y es



20 cada R₃ y R₄ es independientemente grupos alquilo o arilo que tienen 1 a 8 átomos de carbono; cada Z es independientemente oxígeno o nitrógeno; R₅ está ausente cuando Z es oxígeno y R₅ es hidrógeno, un grupo alquilo o arilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, o (Y)_a-R₂- cuando Z es nitrógeno; a es al menos 1; b es 1 a 3.

23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que dicho catalizador comprende además un compuesto que contiene hidrógeno ácido.