

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 770**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/1575 (2006.01)

C08K 5/205 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08742901 .5**

96 Fecha de presentación: **15.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2152812**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Composiciones de desgasificación para revestimientos que endurecen**

30 Prioridad:
19.04.2007 US 788679

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2012

73 Titular/es:
**TROY TECHNOLOGY CORPORATION, INC.
1011 CENTER ROAD SUITE 322
WILMINGTON, DE 19805, US**

72 Inventor/es:
**GAGLANI, Kamlesh;
YANG, Meihua y
THAKKAR, Gordon**

74 Agente/Representante:
Arpe Fernández, Manuel

ES 2 384 770 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

Composiciones de desgasificación para revestimientos que endurecen

Antecedentes de la Invención

Campo de la invención

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a composiciones formadas por materiales que promueven el escape de aire, agua u otros materiales volátiles de resinas que endurecen para la realización de películas, antes de o durante el proceso de curado de la resina. Más concretamente, la invención se refiere a agentes de desgasificación y composiciones de desgasificación para composiciones utilizadas para revestimientos que endurecen.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 **[0002]** Los revestimientos diseñados para que su curado se lleve a cabo in situ y con los que se obtiene una superficie relativamente suave o transparente resultan naturalmente susceptibles de presentar defectos causados por las burbujas atrapadas en su interior. Los defectos asociados a las burbujas atrapadas se conocen en la industria del revestimiento como poros, formación de cráteres, grietas, piel de naranja y pérdida de brillo, por ejemplo, y en ocasiones indican unas peores propiedades físicas y químicas en la porción de revestimiento afectada.
- 15 Los revestimientos pueden consistir en revestimientos con base de disolvente, de agua o en polvo, por nombrar tan sólo algunos.

- [0003]** La formación de burbujas suele estar relacionada con un cambio producido en las condiciones físicas, como calentamiento o enfriamiento, o con una reacción química producida en el interior del revestimiento. Muchos procesos tradicionales de curado de revestimientos conllevan una reacción química en el interior del revestimiento.
- 20 Muchos procesos tradicionales de curado de revestimientos implican reacciones químicas que suelen producir burbujas que contienen aire, agua, nitrógeno o productos volátiles, como disolvente evaporado, entre otras cosas. Si el material que se encuentra en el interior de las burbujas escapa antes de que se endurezca el revestimiento, se reducirá al mínimo o se evitará cualquier posible defecto del revestimiento. A lo largo de los años se han ido desarrollando agentes de desgasificación que promueven el escape puntual de material de las burbujas por, o a través del revestimiento.
- 25

[0004] La patente estadounidense Nº 3.872.040, otorgada a Mollohan et al., describe composiciones de revestimiento en polvo formuladas de manera que contengan una reducida proporción de una cera natural o sintética. Se ha afirmado que la cera facilita la obtención de películas con superficies suaves y que se encuentren sustancialmente libres de huecos o bolsas en las que haya grasas atrapados.

- 30 **[0005]** La patente estadounidense Nº 5.153.252, otorgada a Skora, describe un modificador de la viscosidad de fusión que aparentemente actúa permitiendo la liberación de los gases y productos volátiles atrapados en el interior de una película de revestimiento en polvo termoestable, impidiendo de este modo la formación de poros. La patente de Skora indica que el modificador de la viscosidad de fusión presenta una estructura de bis-fenoxi propanol y es preferiblemente 1,3-bis-fenoxi-2-propanol.

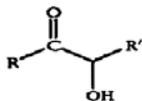
- 35 **[0006]** La patente estadounidense Nº 5.342.893 otorgada a Wilkinson, et al., describe una composición de revestimiento en polvo termoestable que contiene, como agente anti-exposición, un polímero termoplástico que i) es sólido, ii) tiene una Tg de 30° C, iii) comprende, al menos principalmente, unidades obtenidas al menos a partir de un acrilato de alquilo o alcacrilato y iv) tiene una acidez no superior a 10.

- 40 **[0007]** En una solicitud de patente europea, publicada con el número EP 0471409, se informa acerca de un agente desgasificante para revestimientos en polvo que consiste en una cera cristalina con una baja tensión superficial, un punto de fusión que oscila entre 100 y 160° C, y una viscosidad, medida a 10° C por encima del punto de fusión, inferior a 50 mPas. La solicitud '409 también indica que el agente desgasificante contiene un enlace de amida y un grupo de ácido graso, como la amida de distearilo de la diamina de etileno.

- 45 **[0008]** El documento W02005 059 048 describe una composición para revestimiento en polvo que comprende una cera de amida y benzoína como agente desgasificante.

- [0009]** La patente estadounidense Nº 6.100.349, otorgada a Koenraad et al., describe la benzoína y el dibenzoato de ciclohexano dimetanol como medios de desgasificación susceptibles de ser utilizados con una composición de revestimiento en polvo termoestable. Aunque la benzoína se utiliza muy ampliamente en la industria de los revestimientos, se sabe que produce la decoloración de revestimientos blancos y de colores claros, y que en ciertas circunstancias opaca los revestimientos transparentes y translúcidos.
- 50

[0010] La patente estadounidense Nº 6.184.279, otorgada a Anderson et al., describe composiciones que incluyen los revestimientos curados de al menos un material resinoso curable para la obtención de películas, junto con una cantidad de desgasificación efectiva de un material con la siguiente estructura:



Y derivados dímeros de los mismos, donde R y R' son iguales o diferentes, y consisten en grupos alquilo primarios con una cantidad de átomos de carbono variable entre 1 y 6, incluyendo metilo o un grupo aromático que contenga al menos un heteroátomo.

5 **[0011]** Se sospecha que los compuestos orgánicos volátiles (VOC) destruyen la capa de ozono, que protege a los seres humanos frente a unos niveles peligrosamente elevados de radiación ultravioleta (UVR). Una destrucción importante de la capa de ozono, probablemente, supondría una mayor incidencia de cánceres de piel y otras enfermedades relacionadas. Aunque se sabe que los VOC proceden de diversas fuentes, suele considerarse en general que los revestimientos con base de disolvente y con base de agua contribuyen al problema.

10 **[0012]** La industria de los revestimientos está trabajando en diversos frentes para reducir el contenido de VOC de los revestimientos. Uno de los principales esfuerzos lo representa el paso de los revestimientos basados en disolventes orgánicos a los revestimientos con base de agua, que contienen una cantidad relativamente menor de VOC. Asimismo se están realizando esfuerzos para evitar por completo los disolventes, Formulando más y mejores revestimientos en polvo y revestimientos de curado por radiación UV. Los revestimientos en polvo se aplican como
15 sólidos a temperatura ambiente y, con posterioridad, se curan por calentamiento hasta que alcanzan la fase líquida, en la cual las reacciones químicas de reticulado curan y endurecen el revestimiento. Cuando el revestimiento se encuentra en forma líquida, los aditivos como los agentes de flujo, agentes de nivelado y agentes desgasificantes desempeñan un importante papel a la hora de hacer que el revestimiento se mantenga suave y sin burbujas.

20 **[0013]** Durante muchos años, la benzoína ha sido el aditivo elegido para la prevención de poros, debido sobre todo a su relativamente elevada eficacia y su bajo coste. Sin embargo, la Benzoína también presenta inconvenientes. Uno de sus inconvenientes es su tendencia a amarillear los revestimientos, especialmente los revestimientos blancos o transparentes. Un segundo inconveniente lo constituye el hecho de que la benzoína se sublima a una temperatura elevada y tiende a cubrir las bombillas de las lámparas infrarrojas que suelen utilizarse para el curado de los revestimientos. Un tercer inconveniente es que la benzoína se descompone y decolora con el paso del tiempo,
25 especialmente en presencia de radiaciones ultravioletas y a temperaturas elevadas.

[0014] Se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de agentes desgasificantes de mayor calidad, y los logros de los anteriores investigadores son numerosos e impresionantes. Sin embargo, sigue siendo necesario disponer de un agente desgasificador mejorado que resulte rentable y eficaz, que no decolore los revestimientos blancos y de colores claros y que no ensombrezca los revestimientos transparentes y translúcidos.

30 Sumario de la invención

[0015] Se ha descubierto recientemente que una serie de compuestos, entre los que se incluye una pluralidad de anillos aromáticos no fundidos y al menos un grupo funcional seleccionado de entre los cetales, carbamatos, carbonatos y ésteres del ácido carboxílico resultan útiles como agentes desgasificantes para composiciones de revestimiento que endureces. Los agentes desgasificantes de la presente invención pueden categorizarse
35 estructuralmente como los productos obtenidos de la reacción de la benzoína con un diol, un poliol, un isocianato, un haloformato, un ácido dicarboxílico o un anhídrido ácido, entre otros. Alternativamente, los agentes desgasificantes pueden considerarse como compuestos aromáticos con un grupo funcional alfa-hidroxi cetona que está enlazado químicamente a un grupo protector. Los agentes desgasificadores son relativamente estables en condiciones de curado de la resina, y tienden a resistir la descomposición y la decoloración. Los agentes desgasificantes pueden combinarse sinérgicamente con otros materiales, como ceras que contengan amidas de ácidos grasos, para obtener nuevos y sorprendentemente eficaces composiciones desgasificantes adecuadas para su utilización con revestimientos en polvo.

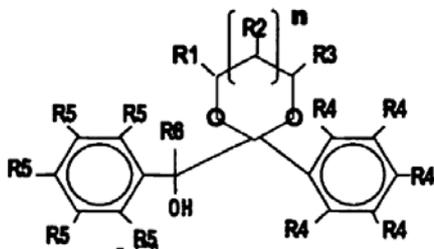
[0016] En uno de sus aspectos, la invención consiste en una composición desgasificante que comprende una cera de amida y un agente desgasificante que es el producto de la reacción de la benzoína con un diol, un poliol, un isocianato, un haloformato o un anhídrido de ácido dicarboxílico. Preferiblemente, la cera de amida incluye un alcanil de entre unos seis a unos veintidós átomos de carbono, o un alcanil de entre seis y veintidós átomos de carbono. La cera de amida tiene un punto de fusión que oscila entre 100 y unos 180° C. La masa del agente desgasificante y la masa de la cera de amida tienen respectivamente alrededor de entre el 0,1 por ciento y un 5 por ciento del peso total de la composición desgasificante. Preferiblemente, la fracción de masa del agente desgasificante oscila entre en
45 torno a un 0,05 y menos de 1, en función del peso total del agente desgasificante y de la cera de amida.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[0017] Los solicitantes han descubierto que la desgasificación mejora en las composiciones de revestimiento que endureces mediante la presencia de un agente desgasificante, que incluye una pluralidad de anillos aromáticos no fundidos y al menos un grupo funcional seleccionado de entre los cetales, carbamatos, carbonatos y ésteres del

ácido carboxílico. Los agentes desgasificantes de la presente invención pueden combinarse sinérgicamente con ceras de amida conocidas para obtener nuevas y sorprendentemente efectivas composiciones desgasifiantes.

[0018] En una realización preferida, la invención consiste en una composición de desgasificación que incluye una cera de amida y un agente desgasificante según la fórmula I, como figura a continuación:



Fórmula I

5 **[0019]** En el agente de desgasificación de la fórmula I, cada uno de los radicales R1, R2, R3, R4, y R5 es independientemente hidrógeno o alcanilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente veinte átomos de carbono, o arilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente veinte átomos de carbono. Preferiblemente, el número de átomos de carbono presentes en el alcanilo, el alqueniilo o el arilo oscila entre aproximadamente uno y aproximadamente doce, y más preferiblemente, entre aproximadamente uno y aproximadamente doce, y más preferiblemente, entre aproximadamente uno y aproximadamente seis. Más preferiblemente, R2 es un alcanilo con entre cinco y ocho átomos de carbono.

15 **[0020]** R6 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente dieciocho átomos de carbono, alqueniilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente dieciocho átomos de carbono, o arilo con entre aproximadamente uno y aproximadamente dieciocho átomos de carbono. Preferiblemente, el número de átomos de carbono del alcanilo, el alqueniilo o el arilo oscila entre aproximadamente uno y aproximadamente ocho, y más preferiblemente, entre aproximadamente uno y aproximadamente cuatro. Preferiblemente, n es un número entero que oscila entre 0 y 16, más preferiblemente entre 0 y 6, y más preferiblemente entre 1 y 4.

20 **[0021]** "Alquil" o "alcanil" significa una estructura química que difiere de la de un alcano sustituido o insustituido por la ausencia de un átomo de hidrógeno. "Alqueniilo" significa una estructura química que difiere de la de un alqueno sustituido o insustituido por la ausencia de un átomo de hidrógeno. "Arilo" significa una estructura química que difiere de la de un compuesto aromático sustituido o insustituido por la ausencia de un átomo de hidrógeno. A estos efectos, "sustituido o insustituido" significa que pueden encontrarse presentes sustituyentes adicionales, como por ejemplo, hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono, arilo con entre uno y veinte átomos de carbono, -CN, -NO₂, -Cl, -Br, -F, -CF₃, un grupo oxo, un grupo ceto, o un grupo carboxi.

30 **[0022]** "Desgasificación" significa promover el escape puntual de material de las burbujas de un material de revestimiento que endurece, en o a través del revestimiento. Los agentes desgasificantes promueven el escape, aunque no se entiende muy bien el mecanismo mediante el cual los agentes desgasificantes realizan esta función. El agente desgasificante de la presente invención suele utilizarse en una cantidad que oscila entre un 0,01 y 10,0 por ciento de la masa, preferiblemente entre un 0,1 y un 3,0 por ciento de la masa, e idealmente, alrededor de un 0,5 por ciento de la masa de la composición de revestimiento que endurece.

35 **[0023]** Se contempla que las composiciones de desgasificación y las premezclas de revestimiento en polvo de la presente invención pueden incluir dos o más agentes desgasificantes o un agente desgasificante y un compuesto que mejore sinérgicamente la actividad desgasificadora del agente desgasificante. El agente desgasificante adicional y/o el compuesto sinérgico pueden ser, por ejemplo, una cera natural o sintética, como la descrita en la patente estadounidense N° 3,872,040, otorgada a Mollohan et al., que queda incorporada en su totalidad al presente documento y específicamente, por la información aportada en relación con las ceras para revestimientos en polvo.

40 **[0024]** Cera es el nombre originalmente aplicado a los ésteres naturales de ácidos grasos, pero que en la actualidad se aplica tanto a productos naturales como manufacturados que se parecen a dichos ésteres. A los efectos de esta invención, "cera" significa un lubricante que se mantiene sólido a temperatura ambiente. "Cera de Amida" significa un lubricante que se mantiene sólido a temperatura ambiente e incluye un grupo funcional amida.

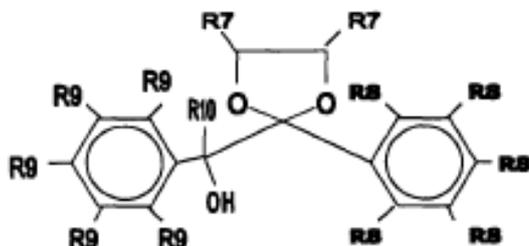
45 **[0025]** La cera de la presente invención consiste preferiblemente en un éster o poliéster de cadena relativamente larga, un fosfato de cadena relativamente larga, o una amida relativamente larga. Los ésteres de cadena larga preferidos son los productos de reacción de alcoholes que tienen entre 6 y 22 átomos de carbono con ácidos carboxílicos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono. Los poliésteres de cadena larga preferidos tienen entre 6 y 22 átomos de carbono, y son ésteres de glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, alcohol de bencilo, o alcoholes aromáticos sustituidos. Preferiblemente, la cera tiene una masa molecular de menos de 1000 daltons y un punto de fusión situado entre 100 y 180° C, y mas preferiblemente, entre 130 y 160° C.

5 **[0026]** Las amidas preferidas para su utilización como cera son las que tienen uno o más alquilos, alqueniilos o arilosincluyendo cada uno de ellos entre 1 y 32 átomos de carbono, y más preferiblemente, entre 6 y 22 átomos de carbono. Se prefieren especialmente las diamidas con alquilos o alqueniilos de entre 6 y 22 átomos de carbono. Por ejemplo, las diamidas pueden fabricarse a partir de diaminas como la etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,4-butilenodiamina, y 1,6-hexilenodiamina y ácidos grasos como el ácido esteárico, el ácido mirístico, el ácido láurico y el ácido palmítico.

[0027] Por lo general, la cera se utiliza en una cantidad de entre un 0.01 y un 5.0 por ciento de la masa, preferiblemente, de entre un 0.5 y un 3.0 por ciento de la masa, e idealmente, en torno a un 1.0 por ciento de la masa de la composición de revestimiento que endurece.

10 **[0028]** Cuando se utiliza la cera de amida en la composición de revestimiento que endurece, se prefiere que la fracción de la masa del agente desgasificante se sitúa entre 0.05 y menos de 1, más preferiblemente, entre 0.1 y menos de 0.8, más preferiblemente entre 0.1 y 0.5, e idealmente, alrededor de 0.25, en función del peso total del agente desgasificante y de la cera en la composición de revestimiento que endurece.

15 **[0029]** En otra realización preferida, la invención es una composición desgasificante que incluye una cera de amida y una agente desgasificante según la fórmula II, como se indica a continuación:



Fórmula II

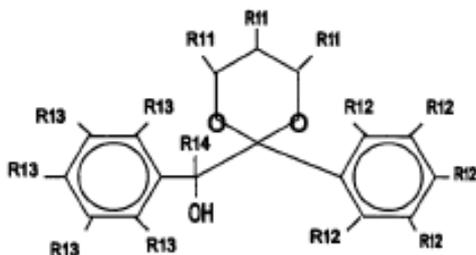
20 **[0030]** En la fórmula II, cada uno de los radicales R7, R8 y R9 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono, o R7 puede seleccionarse en el grupo integrado por el hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo e hidroxihexilo. Preferiblemente, el número de átomos de carbono presentes en el alcanilo, el alqueniilo o el arilo oscila entre uno y veinte, y más preferiblemente entre uno y seis.

[0031] R10 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono. Preferiblemente, el número de átomos de carbono presentes en el alcanilo, el alqueniilo o el arilo está entre uno y ocho, y preferiblemente, entre uno y cuatro.

25 **[0032]** Cada uno de los R7 es independientemente hidrógeno, metilo, hidroximetilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, butilo, hidroxibutilo, pentilo, hidroxipentilo, hexilo, o hidroxihexilo. Más preferiblemente, el agente desgasificante de la fórmula II se selecciona en el grupo formado por (4-metilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxietilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-propilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipropilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxibutilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-pentilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipentilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hexilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxihexilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol. De todos ellos, se prefieren especialmente el (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; y (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol.

40 **[0033]** La inspección de la fórmula II indica que el agente desgasificante tiene una estructura molecular que es sustancialmente similar a la de la benzoína, salvo por el hecho de que un carbono acetal asociado a un anillo dioxolano de cinco miembros se encuentra situado en la posición correspondiente al átomo de carbono carbonilo de la benzoína. El agente desgasificante de la fórmula II puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar la benzoína con un diol sustituido o no sustituido que tenga grupos hidroxilo fijados a los átomos de carbono adyacentes. Los solicitantes se han percatado de que los cetales del anillo de cinco miembros de la benzoína son lo suficientemente estables como para resistir las condiciones de curado del polvo sin experimentar una degradación o decoloración excesiva. Sorprendentemente, los cetales de cinco elementos de la benzoína funcionan adecuadamente como agentes desgasificantes.

45 **[0034]** En otra realización preferida, la invención consiste en una composición desgasificante que incluye una cera de amida y un agente desgasificante de acuerdo con la fórmula III, como se indica más adelante:



Fórmula III

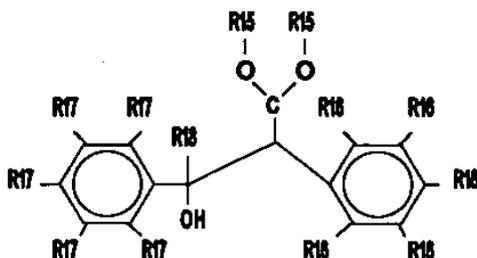
[0035] Tanto R11 como R12 y R13 en la fórmula III son independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono, o bien R11 se selecciona entre hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo e hidroxihexilo. Preferiblemente, el número de átomos de carbono presentes en el alcanilo, el alquenilo o el arilo se encuentra situado entre uno y doce, y más preferiblemente, entre uno y seis.

[0036] R14 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alquenilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono. Preferiblemente, el número de átomos de carbono presentes en el alcanilo, el alquenilo o el arilo oscila entre uno y ocho, y más preferiblemente entre uno y cuatro.

[0037] Más preferiblemente, cada uno de los R11 es independientemente hidrógeno, metilo, hidroximetilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, butilo, hidroxibutilo, pentilo, hidroxipentilo, hexilo, o hidroxihexilo. Más preferiblemente, el agente desgasificante de la Fórmula III es (2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-metilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxietilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-propilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipropilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxibutilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-pentilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipentilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hexilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxihexilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol. Los compuestos especialmente preferidos son (2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; y (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol.

[0038] La fórmula III indica que el agente desgasificante tiene una estructura molecular sustancialmente similar a la de la benzoína, salvo que incluye un cetel de carbono cíclico asociado a un anillo dioxano de seis miembros situado en la posición correspondiente al átomo de carbono carbonilo de la benzoína. El agente desgasificante de la fórmula III puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar la benzoína con un diol sustituido o no sustituido con grupos hidroxilo fijados a átomos de carbono alternativos.

[0039] En otra realización preferida, la invención consiste en una composición desgasificante que incluye una cera de amida y el agente desgasificante de acuerdo con la fórmula IV, como se indica a continuación:



Fórmula IV

[0040] En la fórmula IV, R15 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y diez átomos de carbono, alquenilo con entre uno y diez átomos de carbono o arilo con entre uno y diez átomos de carbono. Más preferiblemente, el alcanilo, el alquenilo o el arilo incluye entre uno y seis átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y cuatro átomos de carbono.

[0041] Tanto R16 como R17 son independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono. Más preferiblemente, el alcanilo, alquenilo o arilo incluyen entre uno y doce átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y seis átomos de carbono.

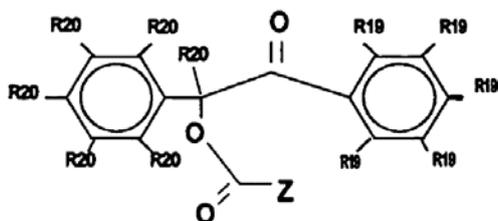
[0042] R18 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alquenilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono. Más preferiblemente, el alcanilo, alquenilo o arilo incluye entre uno y cuatro átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y dos átomos de carbono. Cuando se inspecciona la fórmula IV, resulta evidente que el agente desgasificante tiene una

estructura molecular sustancialmente similar a la de la benzoína, exceptuando el hecho de que un cetal de carbono se encuentra situado en la posición correspondiente al átomo de carbono carbonilo de la benzoína. El agente desgasificante de la fórmula III puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar la benzoína con un alcohol sustituido y/o insustituido o con una mezcla de los mismos. Los alcoholes pueden ser lineales o ramificados.

5 **[0043]** Se recomienda encarecidamente que el agente desgasificante y la cera de amida se combinen como componentes de una composición desgasificante antes de que la composición desgasificante se introduzca en la resina que forma la película de la composición curable. La combinación del agente desgasificante y de la cera de amida facilita de esta forma una mezcla completa y uniforme, que posiblemente mejore la función desgasificadora. Preferiblemente, la fracción de la masa del agente desgasificante oscila entre 0.05 y menos de 1, y más
10 preferiblemente, entre 0.1 y menos de 0.8, y más preferiblemente, entre 0.1 y 0.5, y en circunstancias ideales, alrededor de 0.25, en función del peso total del agente desgasificante y la cera de amida en la composición desgasificante.

[0044] Para obtener la composición desgasificante, el agente desgasificante y la cera de amida se pueden mezclar, por ejemplo, en un mezclador axial y co-extruirse posteriormente. Alternativamente, el agente desgasificante y la
15 cera de amida pueden combinarse en forma molida para obtener la composición desgasificante. También se prevé que, en algunos casos, pueden prepararse emulsiones o soluciones que contengan el agente desgasificante y la cera de amida, y que dichas emulsiones o soluciones se añadan a la composición de resina que forma la película antes de que se forme ninguna partícula en polvo.

[0045] En una realización adicional preferida, la invención es una composición desgasificante que incluye una cera
20 de amida y el agente desgasificante de la fórmula V, como se indica a continuación:

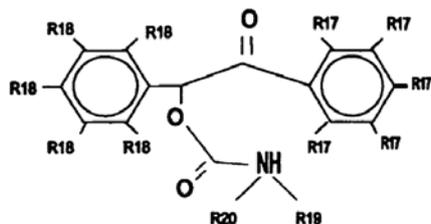


Fórmula V

[0046] En la fórmula V, R19 y R20 son independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono. Más
25 preferiblemente, el alcanilo, alquenilo o arilo incluye entre uno y doce átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y seis átomos de carbono, y en condiciones ideales, alrededor de dos átomos de carbono. Z es alquiloamino, carboxialquilo alcoxilo.

[0047] La fórmula V indica que el agente desgasificante tiene una estructura molecular sustancialmente similar a la de la benzoína, salvo que un grupo amido, un grupo carboxiloato o un grupo carbonato se encuentra situado en la
30 posición correspondiente al hidrógeno hidroxilo de la benzoína. Los solicitantes han observado que estos derivados de la benzoína son lo suficientemente estables como para resistir las condiciones de curado del revestimiento en polvo sin una degradación o decoloración excesivas. Sorprendentemente, estos derivados de la benzoína funcionan eficazmente como agentes desgasificantes.

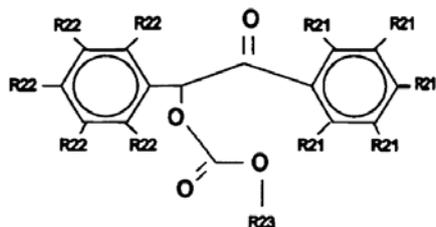
[0048] Por ejemplo, si se sustituye el hidrógeno de la benzoína o sus análogos por un grupo amido se obtiene el agente desgasificante preferido de la fórmula VI:



Fórmula VI

[0049] En la fórmula VI cada uno de los radicales R17, R18, R19 y R20 es independientemente hidrógeno, alcanilo
35 con entre uno y veintidós átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veintidós átomos de carbono o arilo con entre uno y veintidós átomos de carbono. Más preferiblemente, R17 y R18 son hidrógenos o el alcanilo, el alquenilo o el arilo, que incluye entre uno y doce átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente, R19 y R20 son ambos hidrógenos o el alcanilo, el alquenilo o el arilo con aproximadamente de doce a veinte átomos de carbono, y más preferiblemente de dieciséis a dieciocho átomos de
40 carbono.

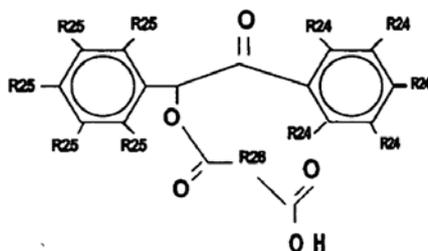
[0050] Adicionalmente, la sustitución del hidrógeno hidroxilo de la benzoína o sus análogos por un grupo carboxiloato permite obtener el agente desgasificante preferido de la fórmula VII:



Fórmula VII

5 Donde cada uno de los radicales R21, R22, y R23 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono. Más preferiblemente, el alcanilo, el alqueniilo o el arilo incluyen entre uno y doce átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y seis átomos de carbono, y en condiciones ideales, en torno a dos átomos de carbono.

[0051] Igualmente, la sustitución del hidrógeno hidroxilo de la benzoína o sus análogos por un grupo carbonilo carboxiloato permite obtener el agente desgasificante preferido de la fórmula VIII:



Fórmula VIII

10 Donde cada uno de los radicales R24 y R25 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono. Más preferiblemente, el alcanilo, el alqueniilo o el arilo incluye entre uno y doce átomos de carbono, y más preferiblemente entre uno y seis átomos de carbono, y en condiciones ideales, en torno a dos átomos de carbono.

15 **[0052]** R26 es un grupo divalente que incluye entre 1 y 20, y más preferiblemente entre cuatro y doce átomos de carbono y que tiene una estructura que difiere de la de un alcano, alqueno o compuesto aromático sustituido o insustituido por la ausencia de dos átomos de hidrógeno.

20 **[0053]** La composición de revestimiento que endurece conforme a la presente invención puede incluir cualquiera de las resinas que endurecen de formación de la película que son conocidas por las personas versadas en la materia y que resultan útiles para incluirlas en composiciones de revestimiento que endureces que incluyen revestimientos con base de disolvente, base de agua y en polvo. Los revestimientos con base de agua incluyen soluciones, dispersiones y emulsiones en agua, o mezclas de agua y disolvente.

25 **[0054]** Una clase de polímeros adecuada para las resinas empleadas para la formación de la película incluye los polímeros obtenidos a partir de uno o más monómeros insaturados etilénicamente. Concretamente, unos miembros especialmente útiles de esta clase son los polímeros acrílicos, como los polímeros o copolímeros con uno o más ésteres de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico, opcionalmente junto con otros monómeros insaturados etilénicamente. Otras clases adecuadas de polímeros útiles para la formación de la película son los poliepóxidos, los polímeros de acrilosilano, los polímeros de polioli acrílico y los poli-isocianatos.

30 **[0055]** Las composiciones de revestimiento que endureces conforme a la presente invención permiten la formación de la película, al menos después de haber participado en reacciones de reticulado. Además del material resinoso para la formación de la película, la composición de revestimiento puede tener uno o más agentes reticulantes, que pueden ser cualquiera de los conocidos por cualquier persona versada en la materia. Por supuesto, el agente reticulante específico utilizado depende en cierta medida del material resinoso específico que se encuentra presente, ya que el agente reticulante y la resina interactúan. Entre los agentes reticulantes más apropiados destacan, por ejemplo, el Bisfenol A epoxidizado, los ácidos dicarboxílicos, los cianuratos de glicidilo, las beta hidroxil alquilo amidas, la diciandiamida, reticulantes fenólicos y reticulantes de la amina.

35 **[0056]** Alternativamente, la resina de formación de la película para la composición de revestimiento con base de agua puede ser una resina alquídica o un poliéster. Dichos polímeros pueden prepararse de una forma conocida mediante condensación de los alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Cuando se desea producir resinas

alquídicas de secado al aire, pueden utilizarse ácidos grasos de secado derivados del aceite, como los obtenidos del aceite de lino, soja, tall oil, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung y similares.

5 **[0057]** Entre los poliuretanos que pueden utilizarse como resina para la formación de la película se encuentran los polioles poliméricos, que pueden prepararse haciendo reaccionar los polioles de poliéster o los polioles acrílicos con un poli-isocianato. Entre los ejemplos de los diisocianatos aromáticos adecuados se encuentran el 4,4'- diisocianato de difenilmetano y el diisocianato de tolueno. Entre los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados se encuentran los diisocianatos alifáticos de cadena recta como el 1,6-diisocianato de hexametileno. También pueden utilizarse diisocianatos cicloalifáticos, como el diisocianato de isoforona. También son adecuadas las uretdionas de cualquiera de los mismos.

10 **[0058]** Cuando la resina utilizada para la formación de la película es un líquido, la composición de revestimiento que endurece puede incluir como excipiente un disolvente. Cuando la resina utilizada para la formación de la película es un sólido en partículas, la composición de revestimiento puede seleccionarse entre cualquiera de los polímeros conocidos por las personas versadas en la materia, incluyendo composiciones termoestables y que endurecen por la acción de los rayos UV. Por ejemplo, la resina de partículas de un revestimiento en polvo puede ser una resina epoxi o una resina funcional carboxílica de poliéster. Las partículas del material de la resina utilizada para la formación de la película pueden ser también una mezcla de partículas termoplásticas de, por ejemplo, polietileno, polypropileno, poliamida o poliéster.

15 **[0059]** Adicionalmente, para composiciones de partículas o en polvo, pueden incluirse agentes de control del flujo o de modificación del flujo del polímero o copolímero, conocidos por las personas versadas en la materia, en la composición de revestimiento que endurece. Por ejemplo, pueden utilizarse aditivos disponibles en el comercio para el control del flujo, nivelado, adherencia y humedecimiento, como los aditivos comercializados bajo la marca registrada Powdermate por Troy Chemical Corporation, Inc. con sede en Florham Park, New Jersey.

20 **[0060]** Las composiciones de revestimiento que endureces de la invención pueden incluir opcionalmente otros materiales, como pigmentos, rellenos, catalizadores, como peróxidos orgánicos y compuestos tipo azo, agentes de transferencia de cadena, estabilizadores lumínicos, agentes modificadores o de control de flujo, polímeros adicionales de formación de la película, y antioxidantes. Opcionalmente pueden incluirse uno o más pigmentos en la composición de revestimiento que endurece.

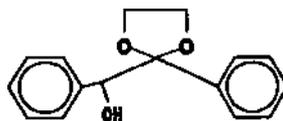
25 **[0061]** Los compuestos de revestimiento en polvo de la presente invención pueden aplicarse por pulverización, y en el caso de un sustrato metálico, mediante pulverización electrolítica o mediante el uso de un lecho fluido. El revestimiento en polvo puede aplicarse en una sola mano o en varias pasadas, para obtener una película que, tras el curado, tenga un espesor de entre 25 y unas 400 micras. Tras la aplicación de la composición de revestimiento, como el revestimiento en polvo preferido, el sustrato de revestimiento en polvo se hornea a una temperatura suficiente como para curar el revestimiento, normalmente de entre 120° C y 200° C de 1 a 60 minutos.

30 **[0062]** Los siguientes ejemplos se facilitan para describir mejor la invención, sin que pretendan limitarla en modo alguno.

Ejemplos

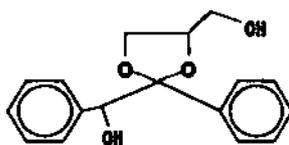
Ejemplo 1: Preparación de fenilo-(2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) metanol

35 **[0063]** Se hace reaccionar la benzoína con 1,2-etanodiol en presencia de un catalizador ácido, el agua de la reacción se elimina mediante destilación azotrópica y se aísla el producto. El punto de fusión del producto se encuentra entre 143-146° C. Un análisis elemental del producto determina que éste contiene un 75.98% en peso de carbono y un 6.29% en peso de hidrógeno. Como comparación, el fenilo-(2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo)metanol contiene un 74,96% en peso de carbón y un 6.34% en peso en hidrógeno y atiende a la fórmula:



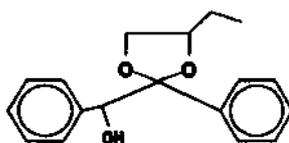
Ejemplo 2: Preparación de fenilo-(4-hidroximetilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) metanol

40 **[0064]** Se hace reaccionar la benzoína con 1,2,3-propanotriol en presencia de un catalizador ácido, el agua de la reacción se elimina mediante destilación azotrópica y se aísla el producto. El punto de fusión del producto se encuentra entre 150-152° C. Un análisis elemental del producto determina que éste contiene un 71.31% en peso de carbono y un 6.34% en peso de hidrógeno. Como comparación, el fenilo-(4-hidroximetilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo)metanol contiene 71.20% en peso de carbono, y 6.32% en peso de hidrógeno y atiende a la fórmula:



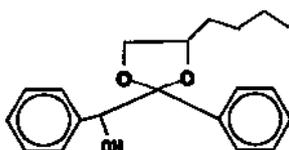
Ejemplo 3: Preparación de fenilo-(4-etilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) metanol

- 5 **[0065]** Se hace reaccionar la benzoína con 1,2-butanodiol en presencia de un catalizador ácido, el agua de la reacción se elimina mediante destilación azotrópica y se aísla el producto. El punto de fusión del producto se encuentra entre 84-90° C. Un análisis elemental del producto determina que éste contiene un 75.90% en peso de carbono y un 7.03% en peso de hidrógeno. Como comparación, el fenilo-(4-etilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo)metanol contiene un 76.03% en peso de carbono y un 7.09% en peso de hidrógeno y atiende a la fórmula:



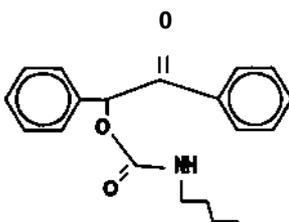
Ejemplo 4: Preparación de fenilo-(4-butilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) metanol

- 10 **[0066]** Se hace reaccionar la benzoína con 1,2-hexanediol en presencia de un catalizador ácido, el agua de la reacción se elimina mediante destilación azotrópica y se aísla el producto. El punto de fusión del producto se encuentra entre 128-130° C. Un análisis elemental del producto determina que éste contiene un 76.90% en peso de carbono y 7.80% en peso de hidrógeno. Como comparación, el fenilo-(4-butilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo)metanol contiene un 76.89% en peso de carbono y un 7.74% en peso de hidrógeno y atiende a la fórmula:



- 15 **[0067]** Bajo una manta de nitrógeno, se cargan 63.3 g (0.3 mol) de benzoína, 0.6 g 4-N,N-dimetiloaminopiridina, 0.3 g de dilaurato de dibutilina y 45 g (0.45 mol) de n-butiloisocianato en un matraz de 500 mililitros que contiene 200 mililitros de 2-metilotetrahidrofurano. El matraz está equipado con un agitador, un termómetro, un conducto de entrada de gas y un condensador de reflujo. La mezcla de la reacción se calienta a 85 - 90° C y se controla el progreso de la reacción mediante espectroscopia FTIR a través de la detección de un pico de absorción de -OH. Cuando la mezcla de la reacción se mantiene a la misma temperatura durante 24 horas, el pico de absorción de -OH deja de detectarse. El disolvente se elimina mediante evaporación por rotación al vacío a 50° C y 22 mm Hg. De vacío. Se añade Acetona al residuo, en una cantidad de 60 mililitros. La solución resultante se enfría en un baño de hielo. Se obtiene una torta de filtración de material cristalizado filtrando la solución enfriada. La torta de filtración se lava con éter de petróleo y se seca. Se recupera una cantidad de 45.2 g de producto. El análisis del producto mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) indica (por porcentaje de área) una pureza del 99%. El licor madre se evapora, se lava con éter de petróleo y se seca para obtener una cantidad adicional de 36.62 g de producto. El rendimiento global es del 88%.

- 30 **[0068]** Se determinó que el punto de fusión del producto es de 171-174° C. El análisis elemental del producto determinó que éste contiene un 72.94% en peso de carbono, un 6.53% en peso de hidrógeno y un 4.56% en peso de nitrógeno. Como comparación, el (2-oxo-1,2-difeniloetilo)-N-butilo-carbamato contiene un 73.29% en peso de carbono, un 6.80% en peso de hidrógeno y un 4.50% en peso de nitrógeno, y atiende a la fórmula:

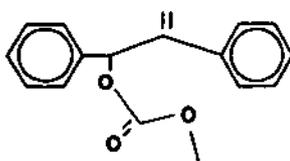


- 35 **[0069]** Se mezclaron 106 g (0.5 mol) de benzoína, 400 mililitros de cloruro de metileno y 47.4 g (0.6 mol) de piridina en un matraz de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un embudo de adición. La mezcla de la reacción

se enfría a 10-15° C mediante un baño de hielo y se añaden gota a gota 65.0 g (0.69 mol) de cloroformato de metilo a lo largo de un período de 25 minutos mientras se mantiene la temperatura a 10-15° C. La temperatura se incrementa hasta el punto de ebullición y se mantienen las condiciones de reflujo durante 5 horas. La reacción se supervisa a través del pico de absorción de -OH mediante FTIR, lo que indicó en ese momento que quedaba alrededor de un 3 por ciento de benzoína sin reaccionar. La mezcla de la reacción se agita continuamente durante un período adicional de 11-12 horas a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se lava dos veces con agua y una vez con una solución salina saturada. Una fase orgánica de la mezcla de reacción se seca sobre MgSO₄, y se evapora utilizando el evaporador por rotación. Se añade éter de petróleo al residuo y el filtrado del éter y el residuo produce un sólido, que se lava con éter de petróleo y se seca. Se determina que la masa del producto es de 128.1 g (lo que está en línea con un rendimiento del 95%) y el análisis HPLC indica que el producto tiene una pureza del 99.7%.

[0070] Se determinó que el punto de fusión del producto es de 92-94° C. El análisis elemental del producto determinó que contiene un 70.86% en peso de carbono y un 4.92% en peso de hidrógeno.

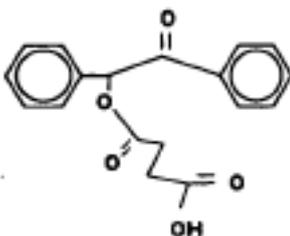
[0071] Como comparación, el metilo (2-oxo-1,2-difeniloetilo)carbonato contiene un 71.10% en peso de carbono y 5.22% en peso de hidrógeno, y atiene a la fórmula:



Ejemplo 7: Preparación de 3-[(2-oxo-1,2-difeniloetoxi)carbonilo] ácido propanoico

[0072] Se cargaron 230 mililitros de ciclohexano, 63.3 g (0.3 mol) de benzoína, 30.0 g (0.3 mol) de anhídrido succínico, y 0.4 g de 4N,N-dimetiloamino piridina en un matraz de 500 mililitros, equipado con un termómetro, un condensador y un agitador. La mezcla de la reacción se calienta hasta la ebullición (82-83° C) y se deja que actúe a reflujo durante 12 horas, controlándose el progreso de la reacción mediante cromatografía de capa delgada (TLC). Se elimina el disolvente de la mezcla de la reacción mediante evaporación giratoria al vacío. Se añade acetato de etilo al residuo y se deja enfriar la mezcla resultante. Se forma un precipitado en la mezcla fría. El precipitado se recupera mediante filtrado, se lava con éter de petróleo y se seca para obtener 73.2 g de producto (en línea con un rendimiento del 78%). De acuerdo con la indicación HPLC, el producto tiene una pureza del 98.8%.

[0073] Se ha determinado que el punto de fusión del producto es de 78-80° C. Un análisis elemental del producto determina que éste contiene un 67.15% en peso de carbono y un 4.65% en peso de hidrógeno. Como comparación, el metilo (2-oxo-1,2-difeniletilo) carbonato contiene un 69.22% en peso de carbono y 5.16% en peso de hidrógeno, y es conforme a la fórmula:



Ejemplo 8: Sublimación relativa en comparación con la Benzoína

[0074] Se ha utilizado el siguiente procedimiento para demostrar el nivel de sublimación de un compuesto de interés a 140 - 145° C. En el procedimiento se ha utilizado un dispositivo de sublimación de Aldrich (número de referencia Z2211711 EA), disponible en el comercio a través de Sigma Aldrich, con sede en Milwaukee, Wisconsin, EE.UU. Una muestra consistente en aproximadamente 13 gramos de un compuesto de interés se pesó con precisión en una parte de vial inferior del dispositivo, registrándose el valor de esta masa inicial. La muestra y la porción del vial inferior se montan con el resto del dispositivo. El aparato se calienta mediante un baño de aceite a 140 - 145° C y se mantiene a esta temperatura durante una hora. La muestra restante y la porción del vial inferior se pesan adecuadamente para obtener la masa final. La masa final se resta de la masa inicial para determinar el nivel de sublimación correspondiente al compuesto de interés a 140 - 145° C. La cantidad sublimada del compuesto de interés se divide entre el la cantidad sublimada de benzoína y se obtiene la sublimación en comparación con la benzoína.

[0075] El procedimiento se lleva a cabo para cada uno de los materiales que se han descrito en los ejemplos 1 a 7 y para la benzoína, presentándose en la Tabla I siguiente la sublimación relativa en comparación con la benzoína para cada uno de los materiales.

TABLA I

| Compuesto de interés | Sublimación relativa a 140 -145° C (comparada con la Benzoína) |
|-----------------------------|--|
| Benzoína (Técnica anterior) | 1,00 |
| Ejemplo 1 (Invención) | 0,63 |
| Ejemplo 2 (Invención) | 0,17 |
| Ejemplo 3 (Invención) | 0,12 |
| Ejemplo 4 (Invención) | 0,32 |
| Ejemplo 5 (Invención) | 0,05 |
| Ejemplo 6 (Invención) | 0,27 |
| Ejemplo 7 (Invención) | 0,86 |

5 **[0076]** Los datos de la tabla II indican que los compuestos de la presente invención se subliman relativamente menos que la benzoína. Entre otras razones, es preferible una menor sublimación, ya que la sublimación in situ de los productos químicos de un revestimiento que endurece suele asociarse a unos costes más elevados de mantenimiento y eliminación.

Ejemplo 9: Susceptibilidad a la degradación por efecto de los rayos UV

10 **[0077]** El siguiente procedimiento se utiliza para demostrar la susceptibilidad de un compuesto de interés a la degradación por efecto de los rayos UV a 340 nanómetros (nm). Se preparó una solución de prueba que contiene acetonitrilo como disolvente, y que contiene una solución de menos de un uno por ciento en peso del compuesto de interés. La solución se analiza inicialmente mediante un HPLC. Una cubeta de cuarzo de 5 mililitros se llenó con una muestra de la solución, exponiéndose a una radiación UV de 340 nm durante un período de cuatro horas. La muestra se analizó al cabo de una hora, de dos horas y de cuatro horas mediante un HPLC para determinar la cantidad de compuesto de interés que quedaba en la solución. "Degradación por efecto de los rayos UV" significa uno menos la cantidad del compuesto de interés que queda en la solución, dividido por la cantidad del compuesto de interés que había inicialmente en la solución.

15 **[0078]** El procedimiento se lleva a cabo utilizando benzoína y cada uno de los materiales anteriormente descritos en los ejemplos 1 a 7 como compuesto de interés. Los resultados se presentan en la tabla II.

Tabla II. Susceptibilidad a la degradación por efecto de los rayos UV

| Compuesto de interés | Degradación por efecto de la Radiación UV a 340 nm (%) | | |
|-----------------------------|--|---------|---------|
| | 1 hora | 2 horas | 4 horas |
| Benzoína (Técnica anterior) | 30 | 47 | 75 |
| Ejemplo 1 (Invención) | 0 | 0 | 0 |
| Ejemplo 2 (Invención) | 0 | 0 | 5 |
| Ejemplo 3 (Invención) | 0 | 0 | 0 |
| Ejemplo 4 (Invención) | 0 | 0 | 0 |
| Ejemplo 5 (Invención) | 6 | 14 | 16 |
| Ejemplo 6 (Invención) | 32 | 44 | 64 |
| Ejemplo 7 (Invención) | 15 | 19 | 30 |

20 **[0079]** Los datos de la tabla II indican que los agentes desgasificantes de la presente invención son relativamente menos susceptibles de sufrir degradación por efecto de la Radiación UV en comparación con la benzoína, lo cual resulta deseable. La Degradación por efecto de la Radiación UV suele asociarse a la decoloración.

25 **[0080]** Teniendo en cuenta que se sabe que la degradación por efecto de la Radiación UV suele ser una forma de degradación de los radicales libres, podría inferirse razonablemente, a partir de los datos de la Tabla II, que los

compuestos de la presente invención son por lo general menos susceptibles a todo tipo de degradación de los radicales libres, incluyendo a degradación de los radicales libres térmicamente inducida.

Ejemplo 10: Reducción relativa de las burbujas

5 **[0081]** El siguiente procedimiento se lleva a cabo para demostrar la eficiencia de desgasificación de un compuesto de interés en una formulación de revestimiento en polvo. Una resina de poliéster funcional a base de carboxilo, disponible en el comercio a través de Bayer Material Science bajo la marca registrada RUCOTE (R) 560, una resina epoxi "Tipo 3" Bisfenol, disponible comercialmente a través de Shell Chemical bajo el nombre comercial EPON (R) Resin 2002, un mejorador del flujo disponible comercialmente a través de Worlee AG bajo el nombre comercial Resiflow PV88 y una composición desgasificante de interés se mezclan previamente en un mezclador Henschel a una velocidad de 3600 revoluciones por minuto durante un período de dos minutos. Asimismo, se premezcló en las mismas condiciones una formulación testigo de prueba con los mismos componentes, a excepción de la composición desgasificante. Las composiciones de las premezclas se presentan en la tabla III.

Tabla III. Pre-mezclas de revestimiento en polvo

| Ingredientes | Cantidad en masa, g | Cantidad en masa, g |
|-------------------------------------|--|---|
| | Composición testigo (sin composición desgasificante) | Inventón (contiene la composición desgasificadora de interés) |
| Rucote (R) 560 | 475.2 | 470.4 |
| Epon (R) Resin 2002 | 316.8 | 313.6 |
| Resiflow (R) PV88 | 8.0 | 8.0 |
| Compuesto desgasificador de interés | 0 | 8.0 |
| TOTAL (g) | 800.00 | 800.00 |

15 **[0082]** La pre-mezcla se extrude a 80° C (zona 1) y 110° C (zona 2) con una tasa de aporte del 30% y una velocidad del husillo de 250 rpm. El extrudato se muele de diez a doce segundos en un molino Strand y se tamiza utilizando un filtro de 200T durante veinte minutos. La muestra de polvo tamizado se rocía con un sistema de revestimiento en polvo Gema PG1 sobre un panel de aluminio de 3" x 6" con un espesor de película de 3.5 mils. El panel se hornea durante 10 minutos a 200° C. Se efectúa un recuento de burbujas en cinco zonas independientes de 2x2 mm del panel, y el número total de burbujas contadas se multiplica por un factor de 5 para calcular la densidad media de burbujas en el panel, expresada como burbujas por centímetro cuadrado. La diferencia obtenida restando la densidad de burbujas para el revestimiento en polvo resultante de la premezcla que contiene la composición desgasificante de interés a la densidad de burbujas del revestimiento en polvo resultante de la premezcla que no contiene el agente desgasificante, se divide por la densidad de burbujas correspondiente al revestimiento en polvo obtenido a partir de la premezcla que no contiene el agente desgasificante, y se multiplica por 100 para obtener el porcentaje de reducción de burbujas.

20 **[0083]** El procedimiento se lleva a cabo para la premezcla testigo de comparación sin la composición desgasificante, para una premezcla que contiene benzoína como composición desgasificante de interés, y para las premezclas que contienen, respectivamente, cada uno de los materiales descritos anteriormente en los Ejemplos 2 a 7 como la composición desgasificante de interés. Los resultados se presentan en la Tabla IV.

Tabla IV. Reducción en el número de burbujas

| Compuesto desgasificante de interés presente en la Pre-mezcla | Densidad de burbujas en el Panel (burbujas/cm) | Reducción en el número de burbujas (%) |
|---|--|--|
| Ninguno (Comparación testigo – Técnica Anterior) | 940 | 0 |
| Benzoína (Técnica anterior) | 0 | 100 |
| Ejemplo 1 (Inventón) | 0 | 100 |
| Ejemplo 2 (Inventón) | 376 | 60 |
| Ejemplo 3 (Inventón) | 25 | 97 |
| Ejemplo 4 (Inventón) | 94 | 90 |

| | | |
|-----------------------|-----|----|
| Ejemplo 5 (Invención) | 244 | 74 |
| Ejemplo 6 (Invención) | 188 | 80 |

[0084] Los datos de la tabla IV indican que los agentes desgasificantes de la presente invención reducen significativamente el número de burbujas de un revestimiento en polvo de una premezcla que contiene uno de los agentes desgasificantes.

5 Ejemplo 11: Amarilleamiento relativo del revestimiento en polvo

[0085] El siguiente procedimiento se lleva a cabo para demostrar al amarilleamiento relativo de un revestimiento en polvo de una premezcla que contiene una composición desgasificante de interés. Cada una de las premezclas descritas anteriormente y que contienen, respectivamente, benzoína y los materiales de los Ejemplos 2 a 7 se aplica individualmente a paneles blancos y negros de Metopac (TI2G), de Leneta Corporation, con un espesor de película de 2.5 mils. Dos paneles de cada revestimiento se hornean a 200° C, uno durante 10 minutos (lo que representa un someter el revestimientos al horneado habitual) y uno durante 60 minutos (lo que representa un revestimiento con horneado excesivo). Los valores de colorimetría CIE L*a*b*, que utilizan b* como criterio de amarilleamiento, se miden en la superficie blanca de cada uno de los paneles Leneta.

[0086] “Delta b” significa el valor absoluto de la diferencia numérica en el valor b* del panel de la premezcla testigo horneada durante 60 minutos y el panel de la premezcla de la composición desgasificante de interés horneada durante 60 minutos. El valor de Delta b para cada uno de los revestimientos en polvo se presenta a continuación en la columna derecha de la tabla V. Merece destacar el hecho de que un valor de delta b inferior a 2.0 resulta difícil de detectar a simple vista. Los datos de la tabla IV se reproducen en las otras columnas de la tabla V, a fin de facilitar la inspección.

20 Tabla V. Amarilleamiento relativo de revestimientos en polvo a 200° C

| Compuesto de desgasificación de interés en la premezcla | Densidad de burbujas en el panel (burbujas/cm) | Reducción en el porcentaje de burbujas (%) | Delta b |
|---|--|--|--------------|
| Testigo (Técnica anterior) | 940 | 0 | No aplicable |
| Benzoína (Técnica anterior) | 0 | 100 | 3,94 |
| Ejemplo 2 (Invención) | 0 | 100 | 1,45 |
| Ejemplo 3 (Invención) | 376 | 60 | 1,1 |
| Ejemplo 4 (Invención) | 25 | 97 | 1,55 |
| Ejemplo 5 (Invención) | 94 | 90 | 1,80 |
| Ejemplo 6 (Invención) | 244 | 74 | 3,3 |
| Ejemplo 7 (Invención) | 188 | 80 | 1,7 |

[0087] Los datos de la tabla V indican que la composición desgasificante del ejemplo 2, que está compuesta por fenilo-(4-hidroximetilo-2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo)metanol y que es conforme a la presente invención reduce las burbujas de una forma tan eficaz como la benzoína para el revestimiento en polvo particular, y amarillea significativamente menos que la benzoína para el revestimiento en polvo particular. Además, varias de las composiciones desgasificantes de la presente invención resultan casi tan eficaces como la benzoína a la hora de reducir las burbujas, y amarillean mucho menos que la benzoína en el revestimiento en polvo concreto.

Ejemplo 12: Reducción realtiva de burbujas de las mezclas

[0088] El procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 10 se lleva a cabo para demostrar la eficacia de la desgasificación de diversos compuestos de interés en una formulación de revestimiento en polvo. Cada una de las composiciones desgasificantes de interés es uno de los materiales descritos anteriormente en los ejemplos 3 a 6, una cera de amida que está aparentemente compuesta esencialmente por N,N' etileno bis (estearamida), o una mezcla de uno de los materiales y la cera de amida. El N,N' etileno bis (estearamida) tiene un número CAS de 110-30-5 y una masa molecular de 593.03. Las mezclas contienen un 25 por ciento, un 50 por ciento o un 75 por ciento en peso de uno de los materiales, y la masa restante corresponde a la cera de amida. En cada caso, la masa de la composición desgasificante de interés representa el 1.00 por ciento del peso total de la premezcla. Los resultados se presentan en la figura 1.

[0089] La observación de la figura 1 indica que la totalidad de las composiciones desgasificantes que incluyen los agentes desgasificantes de la presente invención aportan una considerable reducción de las burbujas en el revestimiento en polvo. No obstante, los resultados correspondientes a composiciones desgasificantes consiguen consistentes en su totalidad en el agente desgasificante de la presente invención consiguen entre un 7% y un 81% de reducción de burbujas. Una posible explicación para este abanico de resultados relativamente grande es que las composiciones desgasificantes que consisten en su totalidad en un agente desgasificante pueden no estar uniformemente distribuidas en las premezclas.

[0090] Por el contrario, los resultados de las composiciones desgasificantes que incluyen un 25% de un agente desgasificante conforme a la presente invención y un 75% de la cera de amida presentan una mayor coherencia, oscilando entre un 86% y un 100% de reducción de burbujas. Los resultados correspondientes a las composiciones desgasificantes que incluyen un 50% o 75% de un agente desgasificante conforme a la presente invención y en las que el resto es cera de amida parecen ser más consistentes que las composiciones desgasificantes que consisten en su totalidad en el agente desgasificante de la presente invención, y menos consistentes que las composiciones desgasificantes que incluyen un 25% del agente desgasificante conforme a la presente invención. Teniendo en cuenta que la cera de amida se utiliza comercialmente como un lubricante y un mejorador del flujo, parece razonable concluir, a partir de estos resultados, que la presencia de la cera de amida facilita la mezcla de la composición desgasificante en la premezcla.

[0091] Como comparación, el resultado correspondiente a una composición desgasificante que consiste en su totalidad en cera de amida también se muestra en la figura 1. La observación de la figura 1 indica que la cera de amida aporta por sí misma un 76% de reducción de burbujas. Este porcentaje es inferior a la reducción de las burbujas para todas las demás mezclas al 25% / 75%, y aproximadamente igual o inferior a la reducción de burbujas obtenida con todas las mezclas al 50%/50%.

Ejemplo 13: Análisis termogravimétrico (TGA)

[0092] El siguiente procedimiento se lleva a cabo para demostrar la resistencia relativa de un compuesto de interés a la descomposición térmica al aire. El compuesto de interés, que es respectivamente benzoína y cada una de las premezclas de composiciones desgasificantes descritas anteriormente en los ejemplos 2, 4, 5 y 6, se pesa inicialmente y continuamente, mientras se calienta al aire de forma controlada. El avance de la descomposición térmica se controla a través de la masa. Cuando la masa es un 5% inferior a la masa inicial, se registra la temperatura del compuesto de interés. Los resultados se presentan en la tabla VI.

Tabla VI. Datos del Análisis Termogravimétrico (TGA)

| Compuesto de interés | Temperatura al producirse una reducción de la masa del 5% (° C) |
|----------------------|---|
| Benzoína | 200 |
| Ejemplo 2 | 231 |
| Ejemplo 4 | 233 |
| Ejemplo 5 | 239 |
| Ejemplo 6 | 225 |

[0093] Los datos de la tabla VI indican que, cuando se calientan aisladamente al aire, algunas composiciones desgasificantes de acuerdo con la presente invención son significativamente menos susceptibles de sufrir una descomposición térmica, en comparación con la benzoína. Es deseable un menor nivel de descomposición térmica ya que, entre otras razones, se cree que las composiciones desgasificantes que se descomponen térmicamente no continúan realizando toda su función desgasificadora.

[0094] En general, los agentes desgasificantes y las composiciones desgasificantes de la presente invención ofrecen una mayor estabilidad frente a la degradación térmica y la provocada por las radiaciones UV, una menor tendencia a amarillear en formulaciones de revestimiento en polvo, y una menor sublimación, y aportan aproximadamente el mismo grado de eficacia que los agentes desgasificantes anteriormente conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

5 - un agente desgasificante, obtenido como un producto de hacer reaccionar benzoína con un diol, a polioli, un isocianato, un haloformato, un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico.

2. Composición desgasificante de la reivindicación 1 en la cual:

(1) la cera de amida incluye un alcanilo con entre seis y veintidós átomos de carbono, o un alquenilo con entre seis y veintidós átomos de carbono;

(2) la cera de amida tiene un punto de fusión que oscila entre 100 y 180 ° C;

10 (3) la masa del agente desgasificante oscila entre un 0.01 por ciento y un 10 por ciento del peso total de la composición desgasificante;

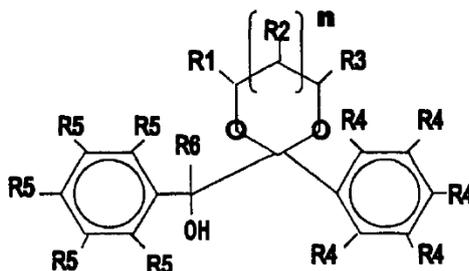
(4) la masa de la cera de amida oscila entre un 0.01 por ciento y un 5 por ciento del peso total de la composición desgasificante; y/o

15 (5) la fracción de masa del agente desgasificante oscila entre 0.05 y menos de 1, en función del peso total del agente desgasificante y de la cera de amida en la composición desgasificante.

3. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

- un agente desgasificante de acuerdo con la fórmula



20 donde

cada uno de los radicales R1, R2, R3, R4, y R5 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, un radical alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono;

25 R6 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alquenilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono; y

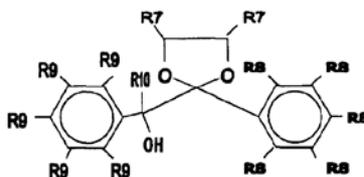
n es un número entero que oscila entre 1 y 16, inclusive.

4. Composición desgasificante de la reivindicación 3, que incluye una cera de amida con al menos un alcanilo con entre seis y veintidós átomos de carbono o al menos un alquenilo con entre uno y veintidós átomos de carbono, y un punto de fusión que oscila entre 130 y 160° C.

30 5. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

- el agente desgasificante conforme a la fórmula:



donde:

5 cada uno de los radicales R7, R8 y R9 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono, o R7 se selecciona dentro del grupo formado por el hidroximetilo, el hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo y hidroxihexilo; y

R10 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono.

6. Composición desgasificante de la reivindicación 5 en la cual:

10 (1) la cera de amida está compuesta esencialmente por una diamida;

(2) cada uno de los radicales R7 es independientemente hidrógeno, metilo, hidroximetilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, butilo, hidroxibutilo, pentilo, hidroxipentilo, hexilo, o hidroxihexilo; o

15 (3) el agente desgasificante se selecciona en el grupo consistente en (4-metilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxietilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-propilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipropilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxibutilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-pentilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipentilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hexilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol; - (4-hidroxihexilo 2-fenilo-1,3-dioxolano-2-ilo) fenilo metanol.

20 7. Composición desgasificante, que comprende:

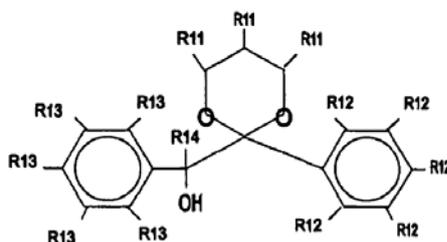
- una cera de amida, y

- (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxolan-2-ilo) fenilo metanol.

8. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

25 - un agente desgasificante conforme a la fórmula:



donde

30 cada uno de los radicales R11, R12 y R13 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono, o R11 se selecciona en el grupo formado por hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo y hidroxihexilo; y

R14 es hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono.

9. Composición desgasificante de la reivindicación 8 en la cual:

35 (1) la cera de amida está compuesta esencialmente por una diamida;

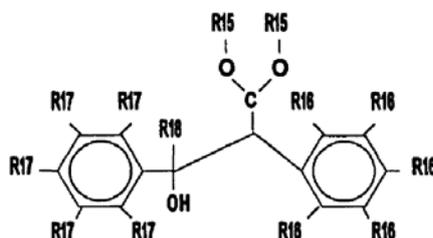
(2) cada uno de los radicales R11 es independientemente hidrógeno, metilo, hidroximetilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, butilo, hidroxibutilo, pentilo, hidroxipentilo, hexilo, o hidroxihexilo; o

(3) el agente desgasificante se selecciona en el grupo consistente en (2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-metilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroximetilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-etilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxietilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-propilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipropilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-butilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxibutilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-pentilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxipentilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hexilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol; (4-hidroxihexilo 2-fenilo-1,3-dioxano-2-ilo) fenilo metanol, donde preferiblemente la composición incluye una cera de amida o al menos un alcanilo con entre seis y veintidós átomos de carbono o al menos alquenilo con entre seis y veintidós átomos de carbono, y un punto de fusión que oscila entre 130 y 160 ° C.

10. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

- un agente desgasificante conforme a la fórmula:



donde

cada uno de los radicales R15 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y diez átomos de carbono, alquenilo con entre uno y diez átomos de carbono o arilo con entre uno y diez átomos de carbono;

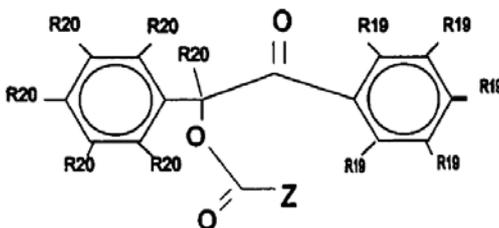
cada uno de los radicales R16 y R17 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono; y

R18 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alquenilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono.

11. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y

- el agente desgasificante conforme con la fórmula:

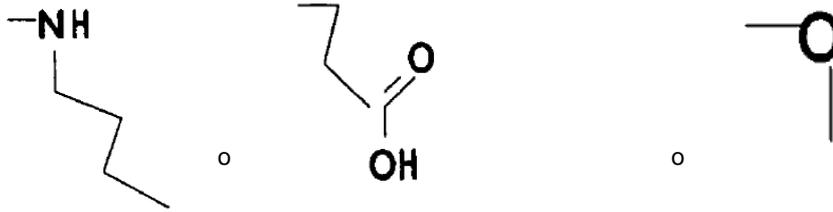


donde

cada uno de los radicales R19 y R20 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono; y

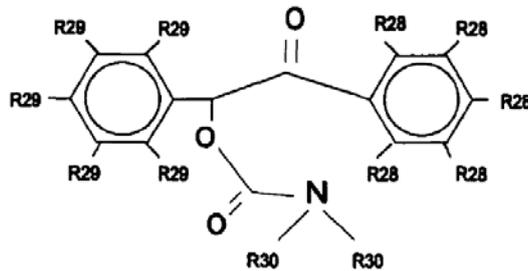
Z es un radical alquiloamino, un radical carboxialquilo o un radical alcoxilo.

12. Composición desgasificante de la reivindicación 11 en la cual Z es:



13. Composición desgasificante, que comprende:

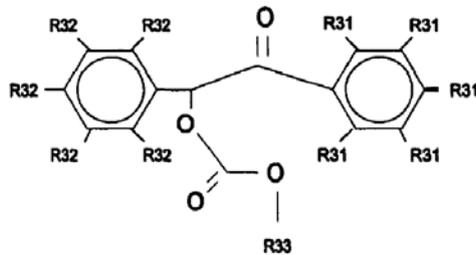
- una cera de amida; y
- un agente desgasificante conforme con la fórmula:



- 5 donde cada uno de los radicales R28, R29, R23 y R30 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono.

14. Composición desgasificante, que comprende:

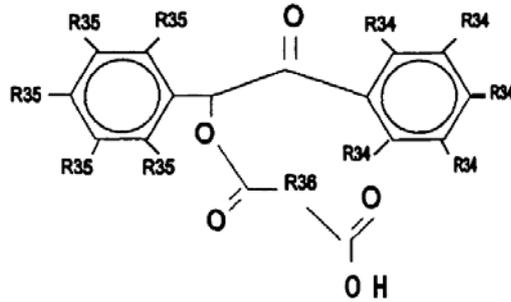
- una cera de amida; y
- 10 - un agente desgasificante conforme con la fórmula:



donde cada uno de los radicales R31, R32 y R33 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alqueniilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono.

15. Composición desgasificante, que comprende:

- una cera de amida; y
- un agente desgasificante conforme con la fórmula:



donde

cada uno de los radicales R34 y R35 es independientemente hidrógeno, C1-C20 alcanilo, C1-C20 alquenilo, C1-C20 alquinilo, o C1-C20 arilo; y

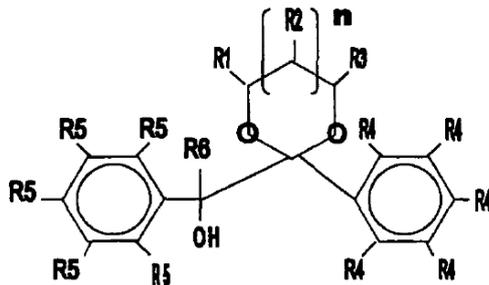
- 5 R36 es un radical divalente que incluye entre 1 y 20 átomos de carbono y tiene una estructura que difiere de la del alcano sustituido o insustituido, alqueno, alquino o compuesto aromático por la ausencia de dos átomos de hidrógeno.

16. Composición de revestimiento que endurece, que comprende:

- una resina curable utilizada para la formación de la película;

- 10 - una cera de amida; y

- un agente desgasificante conforme con la fórmula:



donde

- 15 cada uno de los radicales R1, R2, R3, R4 y R5 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y veinte átomos de carbono, alquenilo con entre uno y veinte átomos de carbono o arilo con entre uno y veinte átomos de carbono;

R6 es independientemente hidrógeno, alcanilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono, alquenilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono o arilo con entre uno y dieciocho átomos de carbono; y

n es un número entero que oscila entre 1 y 16, inclusive.

20

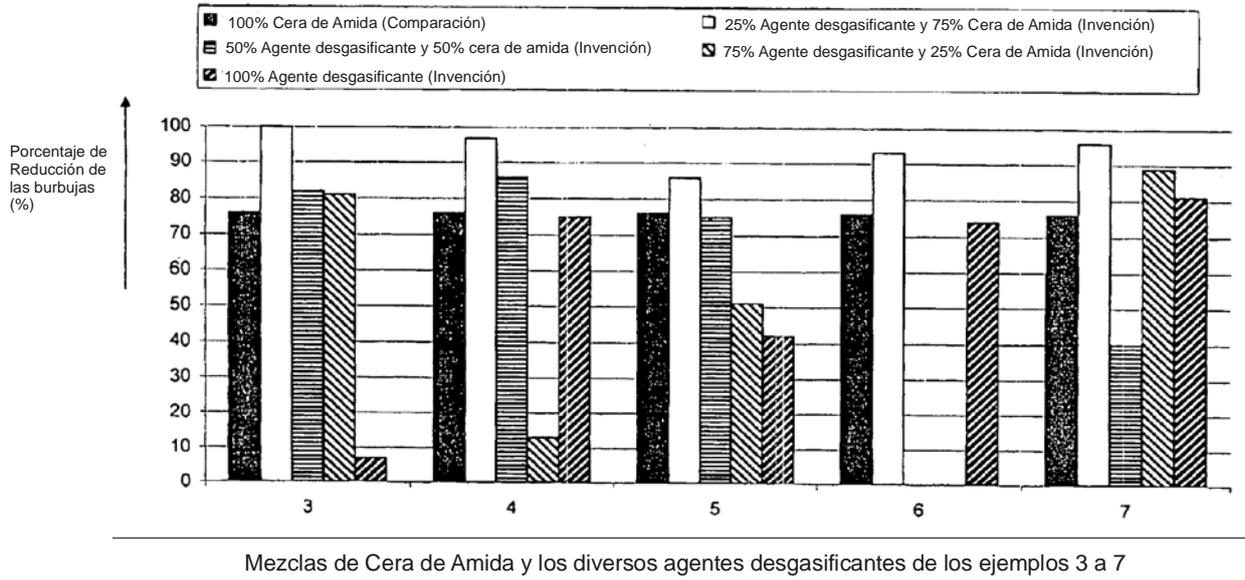


Figura 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3872040 A, Mollohan [0004] [0023]
- US 5153252 A, Skora [0005]
- US 5342893 A, Wilkinson [0006]
- EP 0471409 A [0007]
- WO 2005059048 A [0008]
- US 6100349 A, Koenraad [0009]
- US 6184279 B, Anderson [0010]

10