

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 198**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05788976 .8**

96 Fecha de presentación: **23.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1799741**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **Composiciones de revestimiento en polvo curables por radiación**

30 Prioridad:

06.10.2004 EP 04023751

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

19.12.2012

73 Titular/es:

**CYTEC SURFACE SPECIALTIES, S.A. (100.0%)
SQUARE MARIE CURIE 11
1070 BRUXELLES, BE**

72 Inventor/es:

**MOENS, LUC;
KNOOPS, NELE y
MAETENS, DANIEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 393 198 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 revestimiento en polvo curables por radiación

Descripción

5 La presente invención se refiere a composiciones en polvo curables por radiación que comprenden al menos una resina etilénicamente insaturada, así como a la preparación y usos de dichas composiciones.

Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones en polvo curables por radiación ultravioleta o mediante haces acelerados de electrones, cuyo aglutinante está compuesto por al menos una resina etilénicamente insaturada, la que para la producción de revestimientos de pinturas y barnices presenta una combinación singular de propiedades, entre ellas buen flujo y propiedades mecánicas y sobre todo una adhesión sobresaliente a sustratos de metal, combatiendo el envejecimiento.

10 Los revestimientos en polvo, que son materiales sólidos secos, finamente derivados y libremente fluidos a temperatura ambiente han ganado considerable popularidad en años recientes con respecto a los revestimientos líquidos. Al presente los revestimientos comerciales en polvo curables por radiación aplicados sobre madera o sustratos plásticos proporcionan generalmente resultados satisfactorios; sin embargo cuando se utilizan sobre sustratos metálicos, uno de los problemas principales que se confronta con los revestimientos en polvo curables por radiación es la pobre adhesión de la película curada a la superficie de metal. Se ha postulado que las escasas propiedades de adhesión de tales revestimientos se deben generalmente al rápido y acelerado curado del material polimérico acompañado de cierta contracción de la película.

15 La introducción de promotores de adhesión a metales en sistemas de revestimiento ya se ha divulgado en la literatura de patentes. La Solicitud de Patente WO 03/009508 (UCB S.A.) presenta composiciones en polvo curables por radiación que comprenden una resina etilénicamente insaturada y un compuesto que contiene fósforo y que proporcionan buena adhesión a los sustratos de metal.

Sin embargo, se advirtió que al envejecer las composiciones, se pueden perder algunas propiedades importantes tales como buena adhesión y flexibilidad.

20 El objeto de la presente invención es por tanto proporcionar una composición de revestimiento en polvo capaz de curar mediante radiación en estado fundido, que proporcione una película de pintura que garantice una adhesión sobresaliente a largo plazo al metal, conjuntamente con una combinación excelente de propiedades físicas tales como pulido y flexibilidad.

Ahora de manera sorprendente se ha encontrado que las composiciones de revestimiento en polvo curables por radiación que comprenden al menos una resina etilénicamente insaturada, al menos un compuesto que contiene fósforo y al menos una amina exhiben en estado fundido y curado una combinación excelente de propiedades físicas tales como pulidez, flexibilidad y sobre todo una adhesión sobresaliente a sustratos de metal que persiste ante el envejecimiento de la resina, del polvo y del revestimiento curado, aún sin una preparación extensa de la superficie metálica.

35 Por tanto la presente invención proporciona una composición en polvo curable por radiación que comprende por 100 partes en peso de (a), (b) y (c):

(a) 70 a 99,4 partes en peso de al menos una resina etilénicamente insaturada

(b) 0,5 a 20 partes en peso de al menos un compuesto que contiene fósforo, y

(c) 0,1 a 10 partes en peso de al menos una amina.

40 La resina etilénicamente insaturada (a) de la composición en polvo de la presente invención se selecciona preferiblemente a partir de:

(a1) resinas de poliéster que contienen un grupo etilénicamente insaturado (más particularmente resinas de poliéster amorfas o semicristalinas)

(a2) copolímeros acrílicos que tienen grupos etilénicamente insaturados

45 (a3) resinas polifenoxi que contienen un grupo etilénicamente insaturado

(a4) resinas epoxi no aromáticas que contienen un grupo etilénicamente insaturado

(a5) poliuretanos que contienen un grupo etilénicamente insaturado

(a6) poliéster amidas que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizadas solas o como una mezcla.

La composición en polvo de la presente invención comprende preferiblemente de 90 a 99 partes en peso de la resina etilénicamente insaturada (a) por 100 partes del peso total de la resina (a), del compuesto que contiene fósforo (b) y de la amina (c).

5 Los poliésteres (a1) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en la composición en polvo de la presente invención se obtienen preferiblemente a partir de poliésteres con terminales de un grupo hidroxilo y/o ácido carboxílico preparados a partir de:

- 10 - un ácido constituyente el cual contiene de 50 a 100% molar de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o de un diácido alifático de cadena lineal que tiene 2 a 12 átomos de carbono y de 0 a 50% molar de otros poliácidos constituyentes, saturados y/o insaturados, seleccionados entre ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanedioico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, y sus anhídridos, solos o como una mezcla.
- 15 - un glicol constituyente el cual contiene de 20 a 100% molar de neopentil glicol, si el ácido constituyente contiene 50% molar de al menos ácido tereftálico o isoftálico, o de 20 a 100% molar de un diol cicloalifático seleccionado entre 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisphenol A hidrogenado, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 4,8-bishidroximetil)-tncydo-[5,2,1,0^{2,6}]-decano, si el ácido constituyente contiene 50% molar de al menos ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o un diácido alifático de cadena lineal que tiene 2 a 12 carbono átomos, o de 20 a 100% molar de un diol saturado alifático de cadena lineal que tiene 2 a 12 carbono átomos seleccionado entre etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, si el ácido constituyente contiene al menos 50% molar de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o de un diácido alifático de cadena lineal que tiene 2 a 12 carbono átomos, y de 0 a 80% molar de otro poliol.

25 Estos poliésteres se caracterizan generalmente con un número ácido (AN) y/o un número hidroxilo (OHN) que fluctúa de 10 a 100 mg KOH/g y particularmente de 25 a 75 mg KOH/g, un peso molecular numérico medio (Mn) de 800 a 14000 y particularmente de 1000 a 8000, una temperatura de transición vítrea (Tg) de 40 a 85°C cuando el poliéster es amorfo, o una temperatura de fusión de 60 a 150°C y una temperatura de transición vítrea menor de 50°C cuando el poliéster es semicristalino, un grado de insaturación que fluctúa de 0 a 4,0 y preferiblemente de 0 a 2,5 miliequivalentes de dobles enlaces por gramo de poliéster y una viscosidad cono/placa de Brookfield menor de 50000 mPa,s medida a 200°C. Los poliésteres funcionales hidroxilo o carboxilo pueden adicionalmente convertirse en poliésteres de grupo (met)acrilato protegidos en su extremo a partir de la reacción de un diisocianato con un (met)acrilato de hidroxialquilo y los grupos hidroxilos terminales del poliéster o a partir de la reacción de un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional epoxi y los grupos carboxilos terminales del poliéster.

El (met)acrilato de hidroxialquilo usado para la reacción con el di-isocianato en la reacción anterior es seleccionado preferentemente entre (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-,3- y 4-hidroxibutilo, etc.

40 El di-isocianato usado para la reacción con el (met)acrilato de hidroxialquilo y el poliéster que contiene el grupo hidroxilo en la reacción anterior son preferiblemente seleccionados entre 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianátometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), tetrametil-xilendiisocianato (TMXDI), hexametildiisocianato (HDI), trimetilhexametildiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, estas mezclas técnicas con 2,4-diisocianatodifenilmetano y también los homólogos superiores de los anteriormente mencionados diisocianatos, 2,4-diisocianatotolueno y mezclas técnicas con 2,6-diisocianatotolueno, así como el producto de la copolimerización de α, α' -dimetil-metaisopropenilbencilisocianato (TMI).

50 Según la presente invención, el compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo epoxi funcional es preferentemente seleccionado entre acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilglicidilo, acrilato de metil glicidio, metacrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, metacrilato de 1,2-etilenglicolglicidiléter, metacrilato de 1,3-propilenglicolglicidiléter, metacrilato de 1,4-butilenglicoléter, metacrilato de 1,6-hexanodioléter, metacrilato de 1,3-(2-etil-2-butil)-propanodiolglicidiléter y éter glicidil acrílico.

Los poliésteres (a1) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en las composiciones según la presente invención exhiben preferiblemente las siguientes características:

- un peso molecular numérico medio (Mn) de 1100 a 16000, más preferiblemente entre 1300 y 8500 determinado mediante cromatografía de permeación por gel (GPC)
- 55 - un grado de insaturación de 0,17 a 4,00 particularmente de 0,35 a 2,50, miliequivalentes de doble enlace por gramo de poliéster

Los poliésteres (a1) exhiben además preferiblemente:

- una viscosidad en estado fundido cono/placa de Brookfield menor de 50000 mPa.s a 200°C y más preferiblemente menor de 10000 mPa.s a 175°C cuando el poliéster es semicristalino, medido según la norma ASTM D4287

5 - una temperatura de transición vítrea (T_g) de 35 a 80°C cuando el poliéster es amorfo, o una temperatura de fusión de 60 a 150°C y una temperatura de transición vítrea menor de 50°C cuando el poliéster es semicristalino, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418.

10 El poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado utilizable en las composiciones de la presente invención es más preferiblemente un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado que es amorfo o su mezcla con un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado que es semicristalino. Los copolímeros acrílicos (a2) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en la composición en polvo de la presente invención se preparan generalmente a partir de la reacción de compuestos etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales con un copolímero acrílico que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos funcionales de los compuestos etilénicamente insaturados.

15 El copolímero acrílico que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar se obtiene preferiblemente a partir de 40 a 95% molar de al menos un monómero acrílico o metacrílico, de 0 a 60% molar de al menos otro monómero etilénicamente insaturado y a partir de 5 a 60% molar de un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales seleccionados a partir de grupos epoxi, carboxilo, hidroxilo o isocianato.

20 El copolímero acrílico (a2) que contiene un grupo etilénicamente insaturado utilizable en la composición en polvo de la presente invención se prepara generalmente según un proceso de dos etapas.

25 En una primera etapa se prepara un copolímero de acrilato en un proceso de polimerización, en el que una cierta porción del monómero funcional se copolimeriza para obtener un copolímero acrilato funcionalizado. Este monómero funcional, que está presente usualmente en cantidades entre 5 y 60% molar, es preferiblemente un monómero funcional epoxi, por ejemplo sobre la base de (met)acrilato de glicidilo. Sin embargo, pueden utilizarse los monómeros funcionales ácido, por ejemplo sobre la base de ácido(met)acrílico, monómeros funcionales hidroxilo, por ejemplo sobre la base de (met)acrilato de hidroxietilo, o monómeros funcionales isocianato, por ejemplo sobre la base de TMI (benceno, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-4-(1-metiletetil) o MOI (2-isocianatoetil-metacrilato).

30 Los monómeros están copolimerizados usualmente en presencia de iniciador de radicales libres tales como peróxido de benzoilo, peróxido *terc*-butilo, peróxido decanoilo, azo-bis-isobutronitrilo, y similares, en una cantidad de 0,1 a 5% en peso de los monómeros. Los monómeros útiles para la preparación del copolímero acrílico son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de polisiloxano y (met)acrilato de caprolactona.

35 Otros monómeros copolimerizables que pueden estar presentes en cantidades entre 0 y 60% molar, son por ejemplo estireno, α -metilestireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilamida, metacrilamida, metilmetacrilamida, cloruro de vinilo, etileno, propileno y α -olefinas C₄₋₂₀.

40 En la segunda etapa se lleva a cabo una reacción de adición entre el copolímero funcionalizado de acrilato de la primera etapa y el compuesto funcionalizado etilénicamente insaturado, generalmente un compuesto que contiene un grupo éster (met)acrilato, que puede reaccionar con dicho copolímero funcionalizado de acrilato a través de un grupo funcional capaz de reaccionar con grupos carboxilo, epoxi, isocianato o hidroxilo. El compuesto es más preferiblemente ácido (met)acrílico, metacrilato de (β -metil)glicidilo, MOI o metacrilato de hidroxietilo.

45 La reacción de adición de la segunda etapa puede llevarse a cabo en masa o en solvente. Los solventes típicos son tolueno, xileno, acetato de *n*-butilo, etc. El compuesto que contiene un grupo insaturado que puede reaccionar con el polímero funcionalizado de acrilato se añade a temperaturas entre 50 y 180°C. La mezcla se agita durante varias horas. El progreso de la reacción se sigue mediante titulación.

El copolímero acrílico (a2) que contiene un grupo etilénicamente insaturado utilizable en la composición en polvo de la presente invención exhibe preferiblemente las siguientes características:

50 - un peso molecular numérico medio (M_n) de 1000 a 20000 y más preferiblemente entre 2000 y 8000 determinado por GPC

- un grado de insaturación de 0,35 a 3,50, y más preferiblemente de 0,5 a 2,5 miliequivalentes de dobles enlaces por gramo de copolímero acrílico

- una viscosidad en estado fundido cono/placa de Brookfield menor de 50000 mPa.s medida a 200°C según la norma ASTM D4287

- una temperatura de transición vítrea (T_g) de 45 a 100°C determinada mediante DSC según la norma ASTM D3418

5 La resina polifenoxi (a3) que contiene un grupo etilénicamente insaturado utilizable en la composición en polvo de la presente invención se obtiene generalmente a partir de la reacción de ácido (met)acrílico con un grupo glicidilo que contiene resina polifenoxi tal como las resinas epóxidas Bisfenol A o los novolacs epoxi del tipo fenol o cresol.

10 Las resinas epóxidas basadas en Bisfenol A pueden prepararse a partir de la reacción de Bisfenol A y epiclorohidrina, en donde el exceso de epiclorohidrina determina el peso molecular medio de la resina epóxida (W.G. Potter: *Epoxide Resins*, Springer-Verlag, New York 1970; Y. Tanaka et al. (eds.): *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York 1973, Capítulo 2, pp. 9-134). Los novolacs epoxi del tipo fenol o cresol pueden prepararse mediante condensación catalizada por ácido de formaldehído con fenol o cresol. La epoxidación de los novolacs con epiclorohidrina aporta los novolacs epóxidos. Las resinas epóxidas comercialmente disponibles tales como Epicote 1055 de Shell, Araldite GT7004 o Araldite ECN9699 de Ciba, D.E.R.664 de Dow, etc., son ejemplos típicos de resinas polifenoxi que contienen grupos glicidilos que pueden ser utilizadas para la preparación de la resina polifenoxi (a3) que contiene un grupo etilénicamente insaturado. Las resinas polifenoxi (a3) que contienen un grupo etilénicamente insaturado que pueden incorporarse en las composiciones según la presente invención, exhiben preferiblemente un grado de insaturación de 0,2 a 6,0, particularmente de 0,5 a 4,5 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de resina, y en una realización específicamente preferida exhiben adicionalmente las siguientes características:

20 - un peso molecular numérico medio (M_n) de 500 a 5000, preferiblemente entre 650 y 3500, determinado mediante cromatografía de permeación por gel (GPC)

- una temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 a 80°C determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418,

- una viscosidad cono/plato de Brookfield en estado fundido menor de 25 000 mPa.s medido a 200°C según la norma ASTM D4287.

25 La resina epoxi no aromática (a4) que contiene un grupo etilénicamente insaturado utilizable en la composición en polvo de la presente invención se obtiene generalmente a partir de la reacción de ácido (met)acrílico con un grupo glicidilo que contiene resina alifática tal como las resinas epoxi hidrogenadas basadas en Bisfenol A.

Las resinas epoxi no aromáticas (a4) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en la composición de la presente invención exhiben preferiblemente las siguientes características:

30 - un peso molecular numérico medio (M_n) de 450 a 5000, más preferiblemente entre 1000 y 3500, determinado mediante cromatografía de permeación por gel (GPC).

-un grado de insaturación de 0,4 a 4,5 y más preferiblemente de 0,5 a 2,5, miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de resina alifática insaturada

35 - una temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 a 80°C determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418,

- una viscosidad cono/placa de Brookfield en estado fundido menor de 20 000 mPa.s. medida a 200°C según la norma ASTM D4284.

40 Los poliuretanos (a5) que contienen un grupo etilénicamente insaturado, utilizables en las composiciones según la presente invención, se preparan generalmente a partir de la reacción de (met)acrilato de hidroxialquilo y un poliol con un polisocianato. Los polioles que se utilizan preferiblemente para la preparación de poliuretanos que contienen el grupo (met)acrilóilo se eligen entre los dioles alifáticos C₂-C₁₅ o cicloalifáticos, polioles poliésteres o polioles poliéteres.

45 Ejemplos de dioles alifáticos o cicloalifáticos C₂ - C₁₅ son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-metil-1,3-propanodiol, éster hidroxipivalato de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisphenol A hidrogenado, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 4,8-bis(hidroximetil)-tricyclo-[5,2,1,02.6]-decano.

50 Los polioles poliésteres, que se caracterizan preferiblemente por un peso molecular numérico medio (M_n) de 8200 a 4000, se preparan generalmente a partir de un exceso estequiométrico de un poliol alifático o cicloalifático con un poliácido aromático, alifático o cicloalifático, seleccionando los poliácidos y los polioles entre los anteriormente enumerados para la preparación de poliésteres que contienen un grupo (met)acrilóilo.

Como ejemplos de polioles poliésteres se encuentran polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxibutilenglicol, politetrametilenglicol, copolímeros de bloque, por ejemplo, combinaciones de polioxipropileno y polioxietilenglicoles, poli-1-2-oxibutilenglicoles y polioxietileno, de poli-1,4-tetrametilenglicoles y polioxietileno, y glicoles de copolímeros

preparados a partir de mezclas o adición secuencial de dos o más óxidos de alquilenos. Los polioles polialquilenos poliéteres pueden prepararse mediante cualquier proceso conocido como por ejemplo, el proceso presentado en Encyclopaedia Technology, Vol. 7, pp. 257-262, publicado por Interscience Publishers, Inc. (1951).

5 Ejemplos de poliisocianatos que se pueden utilizar para la preparación de poliuretanos que contienen grupos etilénicamente insaturados de la presente invención son 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), hexametildiisocianato (HDI), trimetilhexametildiisocianato, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, estas mezclas técnicas con 2,4-diisocianatodifenilmetano así como los homólogos superiores de los mencionados anteriormente diisocianatos, 2,4-di-isocianatotolueno y sus mezclas técnicas con 2,6-diisocianatotolueno, así como el producto de la copolimerización de α,α' -dimetil-metaisopropenilbencilisocianato (TMI).

10 Los (met)acrilatos de hidroxialquilos preferiblemente usados para la preparación de poliuretanos que contienen un grupo etilénicamente insaturado de la presente invención son hidroxialquilésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos, que tienen más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2- y 3-hidroxiopropilo y (met)acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxiobutilo.

15 Los poliuretanos (a5) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en las composiciones según la presente invención se caracterizan preferiblemente por:

- un peso molecular numérico medio (Mn) de 800 a 15000, más preferiblemente entre 1300 y 8500,
- una temperatura de transición vítrea (Tg) de 40 a 100°C
- un grado de insaturación de 0,15 a 2,00 y más preferiblemente de 0,35 a 1,50 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de resina alifática insaturada
- una viscosidad cono/placa de Brookfield menor de 100 000 mPa.s medida a 200°C

25 Las poliésteramidas (a6) que contienen un grupo etilénicamente insaturado utilizables en las composiciones según la presente invención se preparan generalmente a partir de la reacción de un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional epoxi con una poliéster amida con grupo carboxilo terminal, dicha poliésteramida preparada a partir de la reacción de un poliéster terminado con grupo carboxilo con una diamina.

30 Los poliésteres terminados con grupo carboxilo utilizables para la síntesis de las poliésteramidas se preparan generalmente a partir de poliácidos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos utilizados en una mezcla o solos, y polioles alifáticos o cicloalifáticos utilizados en una mezcla o solos, ambos, siendo los poliácidos y los polioles seleccionados entre los ejemplos enumerados anteriormente para la preparación de poliésteres que contienen un grupo (met)acrilato.

35 Según la presente invención, el compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional epoxi se selecciona preferentemente de acrilato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de metilglicidilo, acrilato de metilglicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 1,2-etileneglicolglicidiléter, (met)acrilato de 1,3-propilene-glicolglicidiléter, (met)acrilato de 1,4-butilene-glicoléter, (met)acrilato de 1,6-hexanedioléter, (met)acrilato de 1,3-(2-etil-2-butil)-propanediolglicidiléter y éter acrílico glicidilo.

40 Ejemplos de diaminas que se pueden usar sea solas o en combinación para la preparación de las poliésteramidas se seleccionan de etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, *N*-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano y compuestos análogos.

Las poliésteramidas utilizables para la preparación de poliésteramidas que contienen un grupo etilénicamente insaturado se preparan generalmente según un procedimiento de dos o más etapas tales como reivindica la patente de los EE. UU. 5.306.786.

45 Al completarse la síntesis del grupo de ácido carboxílico que contiene poliésteramida, una cantidad sustancialmente equivalente de un monómero, que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional epoxi se añade preferiblemente a éste, según un procedimiento descrito anteriormente para la preparación de poliésteres que contienen un grupo etilénicamente insaturado, comenzando desde el poliéster funcional de grupo de ácido carboxílico, para terminar con una poliésteramida que contiene un grupo (met)acrilato.

Las poliésteramidas (a6) que contienen un grupo etilénicamente insaturado se caracterizan más preferiblemente por:

- 50 - un peso molecular numérico medio (Mn) de 800 a 16000 y más preferible de 1300 a 8500,
- una temperatura de transición vítrea (Tg) de 40 a 70°C cuando el poliéster es amorfo.

- un grado de insaturación de 0,15 a 2,0 y más preferible de 0,35 a 1,5 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de resina alifática insaturada

- una viscosidad cono/placa de Brookfield menor de 50 000 mPa.s medida a 200°C.

5 Las resinas etilénicamente insaturadas (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) utilizables en la composición en polvo de la presente invención se utilizan solas o en una mezcla que comprende una o más resinas (a) de un tipo o una combinación de dos o más tipos (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) o (a6). La composición de la presente invención comprende preferiblemente al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado o una mezcla con al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado con al menos una resina polifenoxi (a3) que contiene un grupo etilénicamente insaturado y/o al menos un copolímero acrílico (a2) que
10 contiene un grupo etilénicamente insaturado.

La composición en polvo de la presente invención comprende preferiblemente de 0,9 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,9 a 7 partes en peso, del compuesto (b) que contiene fósforo por 100 partes en peso de resina (a), compuesto (b) que contiene fósforo y amina (c).

15 El compuesto (b) que contiene fósforo utilizable en la composición en polvo de la presente invención se selecciona entre el grupo que consiste en ácido fosfórico y derivados orgánicos de ácido fosfínico, ácido fosfónico o ácido fosfórico, teniendo dichos derivados orgánicos al menos un resto orgánico caracterizado por la presencia de al menos un grupo funcional, preferiblemente situado en posición terminal. Tales derivados orgánicos pueden ser saturados o insaturados teniendo preferiblemente al menos una unidad de insaturación olefínica.

Más particularmente el compuesto que contiene fósforo tiene una fórmula (VI)



en donde

25 cada R² se selecciona independientemente a partir de alquilo, arilo y alquenilo, conteniendo cada uno opcionalmente de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes -CO- y/o de 1 a 3 puentes -COO-, y cada uno sustituido opcionalmente con de 1 a 10 derivados halógeno, hidroxilo y/o amino; cada R³ es independientemente hidrógeno o R⁴, en donde R⁴ es como se define para R²; y n es de 0 a 3.

El término "alquilo", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye radicales de hidrocarburos saturados, monovalentes que tienen restos lineales, ramificados o cíclicos o combinaciones de estos y que contienen de 1 a 50 átomos de carbono.

30 El término "alquenilo", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye radicales de hidrocarburos insaturados lineales y cíclicos, ramificados y no ramificados que tienen al menos un doble enlace y que contienen de 2 a 50 átomos de carbono; tales como etenilo (=vinilo), 1-metil-1-etenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-propenilo, 2-propenilo (=alilo), 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 4-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo y similares.

35 El término "arilo," como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático que comprende 1 o más anillos por remoción de un hidrógeno y que contiene de 5 a 30 átomos de carbono, tales como fenilo y naftilo.

El término "alquileno", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye radicales saturados divalentes de hidrocarburo que tienen restos lineales, ramificados o cíclicos o combinaciones de estos y que contiene de 1 a 50 átomos.

40 El término "alquenileno", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye radicales de hidrocarburos insaturados divalentes que tienen restos lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de éstos y que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono y que contienen de 2 a 50 átomos de carbono.

45 El término "arileno", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye radicales divalentes derivados de un hidrocarburo aromático y que comprenden uno o más anillos por remoción de dos átomos de hidrógeno y que contienen de 5 a 30 átomos de carbono.

El término "aralquileno" como se utiliza aquí representa un radical divalente que comprende una combinación de restos de alquileno y arileno.

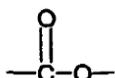
50 El término "heterociclo", como se utiliza en la presente solicitud, define que incluye un resto alquilo o alquenilo cíclico aromático o no aromático que tiene al menos un átomo O, S y/o N que interrumpe la estructura de anillo carbocíclico y opcionalmente, uno de los carbonos de la estructura de anillo carbocíclico puede reemplazarse por un carbonilo.

El término "derivado de amina" tal como se utiliza aquí, representa un grupo de la fórmula -NH_2 , en donde uno o ambos de los hidrógenos puede reemplazarse con alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heterociclo.

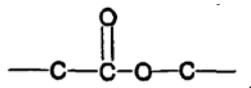
5 Los términos alquilo, alquenilo, alquileo, alquenileno, arileno y aralquileo que contienen un puente éter denotan un radical alquilo, alquenilo, alquileo, alquenileno, arileno o aralquileo en donde el átomo de carbono se reemplaza por un átomo de oxígeno, formando un grupo tal como -C-O-C- .

Los términos alquilo, alquenilo, arilo, heterociclo o una combinación de éstos que contienen un puente amino denotan tal radical en donde un grupo amino terciario o secundario está presente entre dos átomos de carbono, formando un grupo de la fórmula $\text{-C-NR}^x\text{-C-}$, en donde R^x representa hidrógeno, un grupo alquilo o arilo.

10 Los términos alquileo, alquenileno, arileno y aralquileo que contienen un puente -COO- denotan un radical alquileo, alquenileno, arileno o aralquileo en donde un



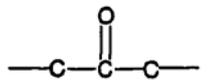
grupo está presente entre dos átomos de carbono, formando un grupo de la fórmula



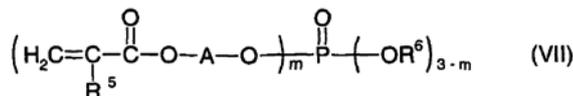
15 Los términos alquileo, alquenileno, arileno y aralquileo que contienen un puente -CO- denotan un radical alquileo, alquenileno, o aralquileo en donde un



grupo está presente entre dos átomos de carbono, formando un grupo de la fórmula



20 Un grupo particularmente preferido de los compuestos que contienen fósforo son los que responden a la fórmula (VII)



donde,

cada R^5 es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

25 cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

cada A es independientemente un grupo alquileo que contiene de 1 a 9 átomos de carbono, que contiene opcionalmente de 1 a 3 puentes éter; y

m es de 1 a 3.

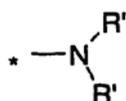
30 Los compuestos representativos que contienen fósforo incluyen, sin limitación, 2-acrililoiloxietilfosfato, 2-metacrililoiloxietilfosfato, bis(2-acrililoiloxietil)fosfato, bis(2-metacrililoiloxietil)fosfato, tris(2-acrililoiloxietil)fosfato, tris(2-metacrililoiloxietil)fosfato, metil-(2-acrililoiloxietil)fosfato, metil-(2-metacrililoiloxietil)fosfato, etil-(2-acrililoiloxietil)fosfato, etil-(2-metacrililoiloxietil)fosfato, metil-bis(2-acrililoiloxietil)fosfato, metil-bis(2-metacrililoiloxietil)fosfato, etil-bis(2-acrililoiloxietil)fosfato, etil-bis(2-metacrililoiloxietil)fosfato, ácido ciclohexen-3-fosfónico, ácido α -hidroxibut-2-eno-fosfónico, ácido vinil fosfónico, ácido divinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido alil-vinil fosfónico, ácido dialilfosfónico, ácido 2-acrililoiloxietilfosfónico, ácido 2-metacrililoiloxietilfosfónico, ácido bis(2-acrililoiloxietil)fosfónico, ácido bis(2-metacrililoiloxietil)fosfónico, ácido alil-(2-acrililoiloxietil)fosfónico, ácido alil-(2-metacrililoiloxietil)fosfónico, ácido vinil-(2-acrililoiloxietil)fosfónico, ácido vinil-(2-metacrililoiloxietil)fosfónico, ácido alil fosfínico, ácido vinil fosfínico, ácido 2-acrililoiloxietilfosfínico, ácido 2-metacrililoiloxietilfosfínico, y sus mezclas.

35

Las composiciones según la presente invención comprenden más preferiblemente uno o más compuestos de la fórmula (VII) en donde R^5 es hidrógeno o metilo, R^6 es hidrógeno y A es un alquileo que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un etileno, y m es de 1, 2 o 3.

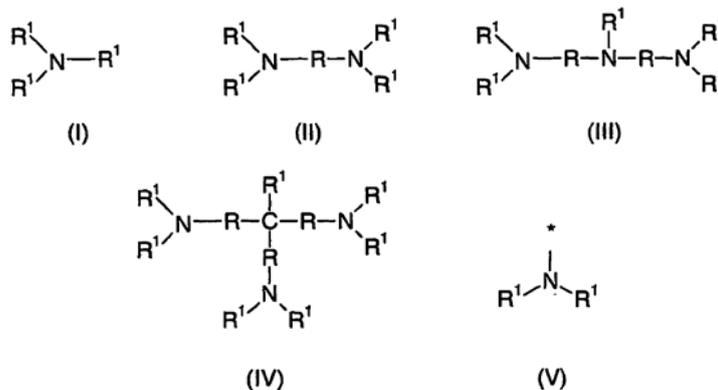
5 Las composiciones que comprenden el producto de reacción de P_2O_5 con (met)acrilato de 2-hidroxietilo son particularmente preferidas.

La amina (c) utilizable en la composición según la presente invención puede ser cualquier compuesto orgánico que comprenda al menos un grupo de la fórmula:



10 en donde cada R^1 representa independientemente hidrógeno, alquilo, alqueniilo, arilo, heterociclo o una combinación de éstos, sustituido cada uno opcionalmente con uno o más hidroxilos y/o derivados de amino, y que opcionalmente contiene de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes amino, de 1 a 3 puentes $-CO-$ y/o de 1 a 3 puentes $-COO-$; en donde dos restos R^1 pueden unirse para formar un anillo.

La amina (c) utilizable en las composiciones según la presente invención es más preferiblemente una amina de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), un polímero que contiene uno o más grupos de la fórmula (V), o una mezcla de éstos



15

en donde

20 cada R^1 se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo, alqueniilo, arilo, heterociclo o combinaciones de éstos, cada uno sustituido opcionalmente con uno o más hidroxilos y que opcionalmente contienen de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes $-CO-$ y/o de 1 a 3 puentes $-COO-$; en donde dos restos R^1 pueden unirse para formar un anillo;

cada R representa independientemente una cadena alquileo, alqueniilo, arileno o aralquileo que puede contener de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes $-CO-$ y/o de 1 a 3 puentes $-COO-$ y que opcionalmente se sustituye por uno o más hidroxilos; con la condición de que la amina de la fórmula (I) no sea NH_3 .

25 En polímeros que contienen uno o más grupos de la fórmula (V), el(os) grupo(s) de la fórmula (V) puede(n) ligarse al polímero directamente o vía una cadena como se define para R.

El asterisco (*) indica el punto de conexión del grupo de la fórmula (V) a la cadena de polímero.

La amina (c) utilizable en las composiciones de la presente invención preferiblemente tiene un punto de ebullición superior a los $80^\circ C$, más preferiblemente superior a los $100^\circ C$.

30 En la amina (c) según la presente invención, R^1 es preferiblemente un alquilo C_{1-6} ; R es preferiblemente un alquileo C_{1-12} . Cuando la amina (c) según la invención es un polímero que contiene uno o más grupos de la fórmula (V), el polímero es preferiblemente un poli(met)acrilato.

35 La amina (c) usable en la composición en polvo de la la presente invención es más preferiblemente seleccionada entre propilamina, butilamina, *sec*-butilamina, *terc*-butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, octilamina, anilina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 3-(metilamino)propilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(etilamino)propilamina, isoforonodiamina, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3-(dietilamino)propilamina, 3-metoxipropilamina, *N*-etil-1,2-dimetilpropilamina, imino-*bis*-propilamina, 3,3'-imino-*bis*(*N,N*-dimetilpropilamina), dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dihexilamina, di-(2-etilhexil)amina, trietilamina, tri-*n*-butilamina, tributilamina, trihexilamina, tri-(2-

40

etilhexil)amina, tridecilamina, 3-amino-1-propanol, aminoetoxietanol, aminoetanol, *N,N*-bis(3-aminopropil)metilamina, 2-(dietilamino)etilamina, dietilentriamina, 2-metoxietilamina, metilendianilina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, *N*-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, di(2-metoxietil)amina, *N,N*-bis(3-aminopropil)etilendiamina, *N*-(2-aminoetil)-1,3-propilendiamina, *N,N*-dietiletanolamina, *N,N*-dimetilaminodiglicol, *N,N*-dimetilbutilamina, *N,N*-dimetilciclohexilamina, *N,N*-dimetiletanolamina, dimetiletilamina, ditridecilamina, *N*-etilciclohexilamina, *N*-metilciclohexilamina, metildietanolamina, *N*-monometiletanolamina, *N,N,N,N,N''*-pentametildietilentriamina, *N,N,N,N*-tetrametil-1,6-hexanodiamina, *N,N,N,N*-tetraetil-1,6-hexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5.4.0-undec-7-ene, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiacina, 1,4-dimetilpiperacina, *N,N'*-dimetilpiperacina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, morfolina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, *cis*-2,6-dimetilmorfolina, piperacina, *N*-metilpiperacina, *N*-etilpiperacina, *N*-metilpiperidina, *N*-etilpiperidina, hidroxietilpiperidina, imidazol, 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina, opcionalmente sustituida por una o más hidroximetil, metoximetil y/o butoximetil, y/o amina que contienen copolímeros acrílicos especialmente aquellos que incorporan, es decir, metacrilato de 2-(*terc*-butilamino)etilo y/o metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, etc, usados en mezcla o solos.

La amina más preferida para usar en las composiciones de la presente invención es *N,N,N',N'*-tetrametil-1.6-hexanodiamina

Las composiciones según la presente invención pueden contener opcionalmente hasta 20 partes en peso, y preferiblemente hasta 10 partes en peso, de un monómero u oligómero (d) etilénicamente insaturado por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d).

El monómero u oligómero (d) etilénicamente insaturado utilizable en la composición de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo de compuestos que tienen un grupo (met)acrilato, un grupo alilo o un grupo vinilo, siendo derivado el oligómero de poliéster, poliéter, policarbonato, poliuretano, copolímeros acrílicos, etc.

El monómero u oligómero (d) etilénicamente insaturado se selecciona más preferiblemente del triacrilato y del tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, los acrilatos y metacrilatos epoxi que se forman por reacción de un compuesto epoxi (por ejemplo, el diglicidil éter de Bisfenol A con ácido acrílico o metacrílico, los acrilatos y metacrilatos de uretano que se forman por la reacción de un di- o polisocianato orgánico con un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroalquilo y opcionalmente un alcohol mono- y/o polihidroxilado (por ejemplo, el producto de la reacción de (met)acrilato de hidroxietilo con toluenodisocianato o isoforondisocianato), los acrilatos o metacrilatos acrílicos, tales como por ejemplo, el producto de la reacción de ácido (met)acrílico con un copolímero que contiene grupos glicidilos obtenidos mediante copolimerización de monómeros acrílicos, tales como metacrilato de *n*-butilo y similares.

Se pretende que los poliésteres (a1) amorfos y/o semicristalinos y/o los copolímeros acrílicos (a2) y/o las resinas polifenoxi (a3) y/o resinas epoxi no aromáticas (a4), y/o el poliuretano (a5) y/o la poliéster amida (a6), todos contentivos de grupos etilénicamente insaturados, opcionalmente conjuntamente con el monómero u oligómero (d) etilénicamente insaturado y del compuesto (b) que contiene el grupo fósforo y la amina (c), todos descritos anteriormente, se utilicen como aglutinantes en la preparación de composiciones en polvo curables por radiación ultravioleta o por haces acelerados de electrones, posibilitando que dichas composiciones sean utilizadas en particular como barnices y pinturas lo cual, por ejemplo, facilita su aplicación según la técnica de deposición mediante una pistola triboeléctrica o electrostática de rociado, o según la técnica de deposición en un lecho fluido. Las composiciones en polvo curables por radiación pueden utilizarse como barnices o pinturas como tales, o si se desea, las composiciones pueden utilizarse para preparar los barnices o pinturas añadiendo constituyentes adicionales utilizados convencionalmente en la preparación de barnices y pinturas en polvo.

Por tanto, la presente invención también se refiere al barniz o pintura en polvo obtenida utilizando estas composiciones.

Finalmente, la presente invención también se refiere a un proceso para revestimiento de un artículo más particularmente un artículo de metal que comprende la aplicación a dicho artículo de una composición en polvo curable por radiación según la presente invención mediante una deposición tal como el rociado con una pistola triboeléctrica o electrostática o por deposición en un lecho fluido, seguido de la fusión del revestimiento así obtenido mediante calentamiento a una temperatura de 80 a 150°C durante por ejemplo aproximadamente 0,5 a 10 minutos y mediante el curado del revestimiento en estado fundido mediante radiación ultravioleta o mediante haces acelerados de electrones.

Para el curado mediante radiación de las composiciones en polvo según la presente invención con haces acelerados de electrones no es necesario el uso de un fotoiniciador, viendo que este tipo de radiación proporciona por sí misma una producción de radicales libres que es suficientemente elevada como para que el curado sea extremadamente rápido. En contraste, cuando se trata del fotocurado de la composición en polvo según la presente invención con radiación donde las longitudes de onda están entre 200 y 600 nm (radiación ultravioleta), es esencial la presencia de al menos un fotoiniciador.

Los fotoiniciadores que pueden utilizarse según la presente invención se seleccionan a partir de aquellos comúnmente utilizados para este propósito.

Los fotoiniciadores apropiados que pueden utilizarse son compuestos aromáticos con carbonilos, tales como benzofenona y sus derivados alquilados o halogenados, antraquinona y sus derivados, tioxantona y sus derivados, éteres de benzoína, alfadionas aromáticas o no aromáticas, acetales bencildialquilos, derivados de acetofenona y óxidos de fosfina. Los fotoiniciadores que pueden ser apropiados, son por ejemplo 2,2'-dietoxilacetofenona, 2-,3- o 4-bromoacetofenona, 2,3-pentanodiona, hidroxiciclohexylfenilcetona, benzaldehído, benzoína, benzofenona, 9,10-dibromoantraceno, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona, 4,4'-diclorobenzofenona, xantona, tioxantona, bencildimetilcetal, óxido difenil (2,4,6-trimetilbenzyl)phosphine, 4-(2-hidroxi-etoxi)fenil-(2-hidroxi-2-propil)cetona (Irgacure 2959), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoilo)-fenilfosfina (Irgacure 819) y similares.

Puede ser opcionalmente ventajoso el uso de un fotoactivador, tal como tributilamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, ciclohexilamina, difenilamina, tribencilamina o aminoacrilatos como por ejemplo, el producto de adición de una amina secundaria, tales como dimetilamina, dietilamina, dietanolamina y similares, con un poliácrlato de poliol, tal como el diacrilato de trimetilolpropano, 1,6-hexanediol y similares.

Las composiciones en polvo según la presente invención pueden contener de 0 a 15, y preferiblemente de 0,5 a 8 partes de fotoiniciadores por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d).

Las composiciones en polvo curables por radiación y barnices o pinturas en polvo, respectivamente, según la presente invención, también pueden contener diversos aditivos utilizados convencionalmente en la producción de pinturas y barnices en polvo, tales como absorbentes de luz ultravioleta (como el Tinuvin 900 – Ciba), estabilizadores de luz, como los basados en aminas estéricamente inhibidas (por ejemplo Tinuvin 144 de Ciba), agentes reguladores de fluidez (como Resiflow PV5, (Worlee), Modaflow (Monsanto), Acronal 4F (BASF) o Crylcoat 109 (UCB)), agentes degasificadores como benzoína y similares, sustancias modificadoras de las propiedades de revestimiento (tales como ceras de polietileno modificadas con politetrafluoretileno, por ejemplo Lanco Wax TF 1839 de Lubrizol), ceras de polietileno (por ejemplo Ceraflour 961 de BYK Chemie), ceras de polipropileno (por ejemplo Lanco Wax PP1362 de Lubrizol), ceras de poliamida (por ejemplo Orgasol 3202 D NAT de ELF Atochem), organosiliconas (por ejemplo Modarez S304P de Protex), etc., o mezclas de ellas). Estas sustancias se añaden opcionalmente de 0 a 10 partes por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d).

También puede añadirse una diversidad de pigmentos y cargas a las composiciones en polvo curables por radiación según la presente invención. Deben mencionarse como ejemplos de pigmentos y cargas, de óxidos de metal, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc y similares, hidróxidos de metal, polvos de metal, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como, por ejemplo silicato de aluminio, negro de carbono, talco, caolínes, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos, marrones orgánicos, y similares.

La cantidad de pigmentos y/o cargas usualmente es inferior a 40 partes en peso por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d).

La composición según la presente invención consiste preferiblemente en al menos una resina etilénicamente insaturada (a), al menos un compuesto que contiene fósforo (b), al menos una amina (c) y por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d), de 0 a 20 partes en peso de un oligómero o monómero etilénicamente insaturado (d), de 0 a 15 partes en peso de fotoiniciadores, de 0 a 10 partes en peso de aditivos seleccionados a partir de absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores de luz, agentes reguladores de fluidez, agentes degasificadores y sustancias modificadoras de las propiedades de revestimiento, y/o de 0 a 40 partes en peso de pigmentos y/o cargas.

Para la preparación de las composiciones en polvo curables por radiación de la presente invención se mezclan en seco, por ejemplo en una mezcladora de volteo: el poliéster (a1) amorfo y/o semicristalino y/o el copolímero acrílico (a2) y/o la resina polifenoxi (a3) y/o la resina epoxi no aromática (a4) y/o el poliuretano (a5) y/o la poliéster amida (a6) todos conteniendo grupos etilénicamente insaturados, y/o el oligómero etilénicamente insaturado (d), de estar presente, el compuesto que contiene fósforo (b) y la amina (c), opcionalmente el fotoiniciador, y opcionalmente las sustancias modificadoras de las propiedades de revestimiento. La mezcla se homogeniza entonces a una temperatura que generalmente oscila de 60 a 150°C en un extrusor, por ejemplo en un extrusor Buss Ko-Kneter de husillo simple o un extrusor Werner-Pfleiderer de husillo doble del tipo APV-Baker o Prism. Entonces se deja enfriar el extrudado, se muele y filtra para obtener un polvo en el que el tamaño de las partículas es preferiblemente de 10 a 150 µm.

De manera alternativa, a la resina etilénicamente insaturada (a1) y/o (a2) y/o (a3) y/o (a4) y/o (a5) y/o (a6) una vez preparada y todavía en estado fundido puede añadirse como un sólido o en estado líquido la otra resina etilénicamente insaturada (a1) y/o (a2) y/o (a3) y/o (a4) y/o (a5) y/o (a6) y/o al monómero u oligómero etilénicamente insaturado (d), al compuesto que contiene fósforo (b) y a la amina (c), constituyendo por tanto el aglutinante de la composición en polvo de la presente invención. Por lo demás, la resina etilénicamente insaturada (a1), (a2) y/o (a3) y/o (a4) y/o (a5) y/o (a6) una vez preparada y todavía en estado fundido puede utilizarse como un solvente para la preparación de la otra resina etilénicamente insaturada (a1), (a2) y/o (a3) y/o (a4) y/o (a5) y/o (a6) y/o el monómero u oligómero etilénicamente insaturado (d), el compuesto que contiene fósforo (b) y la amina (c), conformando por tanto el aglutinante de la composición en polvo de la presente invención. Con el aglutinante así obtenido se mezclan opcionalmente el fotoiniciador, opcionalmente las diversas sustancias adicionales convencionalmente utilizadas para

la producción de pinturas en polvo y barnices y opcionalmente las sustancias modificadoras de las propiedades de revestimiento, tal como se describió anteriormente.

5 En lugar de los métodos anteriores, también es posible disolver/suspender los diferentes constituyentes insaturados del sistema aglutinante de la presente invención, opcionalmente el fotoiniciador, y las diversas sustancias adicionales en un solvente tal como diclorometano, para triturar y así obtener una suspensión homogénea que contenga aproximadamente 30% en peso de materia sólida y subsiguientemente evaporar el solvente, por ejemplo mediante rociado a sequedad a una temperatura de aproximadamente 50°C, según los métodos conocidos *per se*.

10 Las pinturas y barnices en polvo así obtenidos son totalmente apropiados para su aplicación al artículo a recubrir mediante las técnicas convencionales, esto es, mediante la técnica bien conocida por ejemplo, de deposición en una lecho fluidizado o mediante aplicación con una pistola triboeléctrica o electrostática de rociado.

15 Después de su aplicación al artículo en cuestión, los revestimientos depositados se calientan, por ejemplo en un horno de circulación forzada o mediante lámparas infrarrojas a una temperatura de 80 a 200°C durante, por ejemplo aproximadamente 0,5 a 10 minutos con el objetivo de obtener la fusión y la dispersión de las partículas de polvo como un revestimiento pulido, uniforme y continuo en la superficie de dicho artículo. El revestimiento fundido se cura entonces mediante una radiación como la luz ultravioleta emitida, por ejemplo mediante irradiadores UV de vapor de mercurio a media presión, o preferiblemente al menos de 80 a 250 cm. W/lineales o mediante cualquier otra fuente bien conocida en el estado de la técnica, a una distancia de aproximadamente 5 a 20 cm. y durante un tiempo suficiente como para curar el revestimiento, como de 1 a 60 segundos. El revestimiento fundido puede curarse también con haces acelerados de electrones de preferiblemente, al menos 150 keV, siendo la potencia de los dispositivos empleados una función directa del espesor de la capa de la composición a curar mediante polimerización.

20 La presente invención también se refiere a artículos parcial o enteramente recubiertos mediante los procesos de revestimiento.

25 Las composiciones en polvo curables por radiación según la presente invención aunque pueden aplicarse a los más diversos sustratos, como por ejemplo, papel, cartón, madera, fibra prensada, textiles, plásticos, tales como policarbonatos, poli(met)acrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliuretanos, poliamidas, copolímeros tales como acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) o butirato de acetato de celulosas, y similares, están diseñadas más particularmente para su aplicación a sustratos de metal de diferente naturaleza, por ejemplo cobre, aluminio, acero, etc., aún sin una preparación extensa de la superficie de metal.

30 Los ejemplos que siguen, ilustran la presente invención sin limitarla. Excepto que se indique lo contrario, las partes mencionadas a lo largo de la descripción y en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

Etapa 1

35 Se coloca una mezcla de 369,7 partes de neopentilglicol, 10,2 partes de trimetilolpropano conjuntamente con 2,1 partes de catalizador trioctoato de n-butil-estaño en un matraz convencional de cuatro bocas, base redonda.

40 El contenido del matraz se calienta mientras se agita en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de alrededor de 140°C. A continuación se añaden 528,7 partes de ácido tereftálico conjuntamente con 27,8 partes de ácido adípico mientras se agita y la mezcla se calienta gradualmente hasta una temperatura de 230°C. La destilación comienza desde aproximadamente 190°C. Después de destilar un 95% de la cantidad teórica de agua obteniendo un prepolímero transparente, la mezcla se enfría a 200°C.

El prepolímero funcionalizado hidroxilo así obtenido se caracteriza por:

AN=	10 mg KOH/g
OHN=	51 mg KOH/g

Etapa 2

45 Al prepolímero de la primera etapa que reposa a 200°C, se añaden 96,5 partes de ácido isoftálico. A continuación la mezcla se calienta gradualmente a 225°C. Después de un período de dos horas a 225°C y cuando la mezcla de reacción es transparente, se añaden 0,8 partes de tributilfosfito aplicando gradualmente un vacío de 50 mm de Hg.

Después de tres horas a 225°C y 50 mm Hg, se obtienen las siguientes características:

50	AN=	37 mg KOH/g
	OHN=	2 mg KOH/g

ES 2 393 198 T3

$$\text{Brfld}^{200^{\circ}\text{C}} = 5400 \text{ mPa.s}$$

Etapa 3

5 El poliéster funcionalizado de carboxilo se enfría a 150°C añadiendo 0,9 partes de di-t-butilhidroquinona conjuntamente con 4,6 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio. Subsiguientemente se añaden lentamente 77,3 partes de metacrilato de glicidilo (30 minutos) mientras se agita en atmósfera de oxígeno. Una hora después de terminada la adición, se obtiene un poliéster insaturado de metacrilato con las siguientes características:

	AN=	5 mg KOH/g
	OHN=	39 mg KOH/g
	Insaturación=	1,5 meg/g
10	$\text{BrQd}^{200^{\circ}\text{C}} =$	3800 mPa.s
	T_g^{apagado} (DSC, 20°/min)=	56°C
	MN (GPC)=	4000

Ejemplo 2

15 Se lleva a reacción una mezcla de 152,2 partes de etilenglicol y 727,1 partes de ácido dodecanoico conjuntamente con 2,0 partes de catalizador trioctoato de n-butil-estaño según el procedimiento del ejemplo 1.

Los contenidos del matraz se calientan mientras se agita en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 140°C en cuyo momento el agua se destila desde el reactor. Se continúa el calentamiento a una temperatura de 220°C. Cuando se detiene la destilación a presión atmosférica, se añaden 0,8 partes de tributilfosfito aplicando gradualmente un vacío de 50 mm Hg.

20 Después de 3 horas a 220°C y 50 mm Hg se obtienen las siguientes características:

$$\text{AN} = 52 \text{ mg KOH/g}$$

$$\text{OHN} = 2 \text{ mg KOH/g}$$

25 Subsiguientemente se enfría el poliéster funcionalizado de carboxilo y se lleva a cabo la metacrilación según el procedimiento del Ejemplo 1. Cuando el poliéster reposa a 140°C, se añaden 1,2 partes de di-t-butilhidroquinona y 3,9 partes de cloruro de benciltrifenilfosfonio conjuntamente con una alimentación lenta de 201,1 partes de metacrilato de glicidilo. La mezcla se agita durante una hora a 140°C en atmósfera de oxígeno hasta que se obtienen las siguientes características:

	AN=	2 mg/KOH/g
	OHN=	48 mg/KOH/g
30	Insaturación=	0,8 meg/g
	$\text{BrId}^{200^{\circ}\text{C}} =$	150 mPa.s
	T_m^{apagado} (DSC, 20°/min) =	65°C
	Mn (GPC)=	2530

Ejemplo 3

35 En un matraz convencional de cuatro bocas de fondo redondo equipado con un agitador, una entrada para oxígeno, una entrada para ácido (met)acrílico y un termopar conectado a un termorregulador, se calientan 910 partes de Araldite GT7004, una resina epóxida tipo Bisfenol-A, en atmósfera de oxígeno a una temperatura de 140°C. Subsiguientemente se añaden 0,8 partes de bromuro etiltrifenilfosfonio y se comienza la adición de 90 partes de ácido acrílico que contiene 0,2 partes de di-t-butilhidroquinona. La adición de ácido acrílico se completa en un período de 3 horas. Una hora y media después de completar la adición del ácido acrílico, se obtiene una resina con las siguientes características:

	AN=	7 mg KOH/g
	Insaturación=	1,24 meg/g
40	$\text{BrId}^{200^{\circ}\text{C}}$	700 mPa.s

Tg ^{apagado} (DSC, 20 ^o /min) =	49°C
Mn (GPC)=	1650

Ejemplo 4

5 Se coloca una cantidad de 360,89 partes de acetato de butilo en un reactor de cristal convencional de cuatro bocas equipado con un agitador, dos embudos para adición y un termopar, conectado a un termostato calentando a 92°C. Subsiguientemente se añade una mezcla de 90,22 partes de acetato de butilo y 5,70 partes de 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) durante un período de 215 minutos. Cinco minutos después del comienzo de esta adición se realiza una segunda adición al reactor que consiste en una mezcla de 128,25 partes de metacrilato de glicidilo, 322,79 partes de estireno y 22,55 partes de dodecilmercaptano durante un período de 180 minutos.

10 Cuando se terminan las adiciones, se continúa la reacción durante 100 minutos. Subsiguientemente se aplica un vacío para evaporar el solvente utilizado. Se obtiene un copolímero acrílico con las siguientes características:

Tg=	76°C
E.E.W. (peso epoxi equivalente =	530 g/equivalente
Mn=	2 685
15 Mw=	5 650

El copolímero acrílico así obtenido se calienta entonces a una temperatura de 125°C. Se establece un flujo de aire a través del matraz de reacción.

Se añaden al reactor 2,25 partes de Norsocryl 200 y 15 minutos después 2,25 partes de acetato de *terc*-butilfosfonio. Subsiguientemente se añaden 65,01 partes de ácido acrílico a lo largo de un período de treinta minutos.

20 Después de un período de reacción de 200 minutos se obtiene un copolímero acrílico con las siguientes características:

AN=	4,5 mg KOH/g
Brookfield ^{150°C} =	35000 mPa.s
Solvente residual=	0,2% en peso
25 Tg=	70°C
U.E.W.=	1,49 meg/g
Mn=	3145
Mw=	9 660

Ejemplo 5

30 En un matraz convencional de doble pared equipado con un agitador, una entrada de oxígeno, una entrada para metacrilato de hidroxietilo y un termopar conectado a un termostato, se cargan 450 partes de tolueno y 0,6 partes de hidroquinona. A continuación mientras se agita se añaden 162,3 partes de pentóxido de fósforo durante 5 minutos. A continuación se añaden lentamente 445,7 partes de metacrilato de hidroximetilo conjuntamente con 0,6 partes de hiddroquinona durante un período de 30 minutos; mientras tanto la mezcla se refrigera para mantener la temperatura por debajo de 70°C. Una hora después de terminada la adición de metacrilato de hidroxietilo el contenido del matraz se enfría y el compuesto etilénicamente insaturado que contiene fósforo se aísla utilizando un evaporador rotatorio.

Ejemplo 6

40 Se transfieren 392,16 partes de acetato de n-butilo a un matraz de doble camisa de 51 equipado con un agitador, un condensador de enfriamiento por agua y una entrada para nitrógeno y un termopar conectado a un termostato.

El contenido del matraz se calienta y agita continuamente mientras se purga el nitrógeno a través del solvente. A una temperatura de 92°C se alimenta el matraz mediante una bomba peristáltica con una mezcla de 98,04 partes de acetato de n-butilo con 19,61 partes de 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) durante 215 minutos. Cinco minutos después del comienzo de esta alimentación, se comienza una segunda con otra bomba con una mezcla de:

45 - 169,50 partes de metacrilato de 2-(dietilamino)etilo

- 320,69 partes de acrilato de isobornilo

Esta alimentación dura 180 minutos.

Después de 315 minutos de tiempo total de síntesis, se vacía el contenido del matraz. Se toma una muestra del contenido del monómero no reaccionado para su análisis mediante cromatografía de gases.

5 Los resultados del análisis muestran un contenido residual de monómero no reaccionado de 0,31% masa de acrilato de isobornilo y 0,01% metacrilato de 2-(di-etilamino)etilo.

El solvente (acetato de butilo) de la solución de polímero obtenida se evapora en un evaporador rotatorio a 160°C durante 120 minutos a una presión reducida de aire de 7 a 10 hPa.

El polímero se caracteriza por:

10 - Temperatura de transición vítrea (DSC –apagada): 42°C

- Mn (GPC): 1110

- Brfld^{175°C}: 2470 mPa.s

Ejemplo 7

Preparación de composiciones en polvo de revestimiento curables por radiación

15 Se prepara una serie de polvos negros, que pueden utilizarse para la producción de revestimientos mediante rociado con la ayuda de una pistola electrostática de rociado, a partir de un aglutinante que comprende los poliésteres del Ejemplo 1 y/o 2 opcionalmente en combinación con la resina epoxi que contiene grupos (met)acrilóilo del Ejemplo 3 o el copolímero acrílico del Ejemplo 4, el compuesto etilénicamente insaturado de fósforo preparado como en el Ejemplo 5, y diferentes compuestos amino, según la presente invención, y como vía de comparación a partir de composiciones que contienen sólo el compuesto etilénicamente insaturado de fósforo sin el compuesto amino, o que no contiene el compuesto etilénicamente insaturado de fósforo ni el compuesto de amino; siendo la formulación de estos polvos como sigue:

	Aglutinante	980 partes
	Microlin black (Ciba)	20 partes
25	α-hidroxicetona (Irgacure 2959 Ciba)	8 partes
	Óxido de bisacilfosfina (Irgacure 819 Ciba)	32 partes
	Agente regulador de fluidez (Resiflow PV5 Worlee Chemie)	10 partes

30 Estas composiciones en polvo se preparan mezclando en seco las resinas etilénicamente insaturadas, el compuesto que contiene fósforo y el compuesto amino, cuando está presente, el fotoiniciador con las diversas sustancias adicionales utilizadas convencionalmente para la producción de pinturas en polvo. La mezcla obtenida se homogeniza a una temperatura de aproximadamente 70 a 140°C en un extrusor de doble husillo Prism 16 mm (L/D= 15/1) de la compañía Prism y el extrudado se muele en un molino Alpine 100UPZ (de la compañía Alpine). Para completar, el polvo se cierce para obtener un tamaño de partícula entre 10 y 110 µm.

Ejemplo 8

35 Características del revestimiento

Los polvos formulados como se describe en el ejemplo 7 con la composición aglutinante según la presente invención y con los sistemas aglutinantes ofrecidos a modo de comparación, se aplican con una pistola electrostática de rociado a un voltaje de 60 kV sobre paneles de acero fósforo-zinc con un espesor de revestimiento entre 80 y 90 µm. Los revestimientos depositados se someten entonces a fusión en un horno (Triab) de convección/ infrarrojo medio a una temperatura de 140°C durante un tiempo de aproximadamente 3 minutos, y entonces se someten a radiación con luz ultravioleta emitida mediante Gallium-doped a 160 W/cm., seguida con un bulbo ultravioleta a 160 W/cm. de presión media de vapor de mercurio (Fusion UV Systems Ltd.) y una dosis ultravioleta total de 4000 mJ/cm².

Los revestimientos curados así obtenidos se someten a ensayos convencionales. Los resultados obtenidos se registran en la Tabla 1 que muestra en la:

45 Columna 1: el número del ejemplo de la formulación

Columna 2: el número del ejemplo de preparación de la resina etilénicamente insaturada y su por ciento en peso en el total del aglutinante

ES 2 393 198 T3

Columna 3: el por ciento en peso del compuesto que contiene fósforo del ejemplo 5 en el total del aglutinante

Columna 4: la naturaleza y por ciento en peso del compuesto amino en el total del aglutinante

Columna 5: el valor de resistencia a impacto directo (DI) e impacto inverso (RI) en kg/cm. sobre acero fósforo-zinc según la norma ASTM D2795

5 Columna 6: valor de clasificación de la adhesión a acero fósforo-zinc frente al corte transversal en el ensayo de cinta según la norma ASTM D3359 según la cual:

5B: los bordes de los cortes son completamente lisos; no se ha despegado ninguno de los cuadrados del entramado

10 4B: se han despegado del revestimiento pequeñas escamas en las intersecciones; se afecta menos del 5% del área

3B: se han despegado del revestimiento pequeñas escamas a lo largo de los bordes e intersecciones de los cortes; el área afectada es del 5 al 15% del entramado

2B: el revestimiento se ha escamado a lo largo de los bordes y en partes de los cuadrados; el área afectada es del 15 al 35% del entramado

15 1B: el revestimiento se ha escamado a lo largo de los cortes en tiras largas y se han despegado cuadrados enteros; el área afectada es del 35 al 65% del entramado

0B: escamado y despegado peor que el grado 1

20 La evaluación del ensayo de la adhesión frente al corte transversal se lleva a cabo sobre acero fósforo-zinc como una función del tiempo en donde el envejecimiento de la resina, el polvo y el revestimiento curado se evalúan respectivamente después de períodos bien definidos de tiempo que son en particular:

- para la resina: 4 semanas de envejecimiento

- para el polvo: 5 semanas de envejecimiento

- para el revestimiento curado: 1 hora de envejecimiento y subsiguientemente 4, 8, 12 y 16 semanas de envejecimiento.

25

Tabla 1

Formulación	% en peso de la resina etilénicamente insaturada en el aglutinante	% en peso del compuesto de fósforo (Ej. 5) en el aglutinante	% en peso del compuesto amino en el aglutinante	DI/RI kg.cm	Corte transversal
Ej.9	Ej. 1-97.9	2	tBA 0.10	140/140	5B
Ej.10	Ej.1-57.5 Ej.3-38.4	4	tMeHMDA 0.10	120/120	5B
Ej.11	Ej.1-87.7 Ej.2-10.0	2	Ej. 6 0.30	160/140	5B
Ej.12	Ej. 1-73.7 Ej.2-5.0 Ej.3-19.2	2	tMeHMDA 0.08	140/120	5B
Ej.13R	Ej. 1-98.0	2	0	140/140	5B
Ej.14R	Ej.1-100.0	0	0	140/120	2B
Ej. 15R	Ej.1-57.5 Ej.3-38.5	4	0	120/100	5B
Ej. 16R	Ej.1-88.0 Ej.2-10.0	2	0	140/140	5B

ES 2 393 198 T3

Formulación	% en peso de la resina etilénicamente insaturada en el aglutinante	% en peso del compuesto de fósforo (Ej. 5) en el aglutinante	% en peso del compuesto amino en el aglutinante	DI/RI kg.cm	Corte transversal
Ej.17	Ej. 1-60.9 Ej.2-10.0 Ej.4-25.0	4	tMeHMDA 0.10	100/80	5B

tBA: tri-n-butilamina

tMeHMDA: N, N, N, N-tetrametil-1,6-hexanodiamina

Ej. 6= compuesto amino preparado según el ejemplo 6

5 Los resultados de la ensayo de adhesión frente al corte transversal se reproducen en las siguientes Tabla 2 y Tabla 3 para los revestimientos del ejemplo 9, ejemplo 10 y ejemplo 11, preparados según la presente invención, y de los ejemplos 13R, 15R y 16R, presentados respectivamente como ejemplos comparativos.

En estas tablas la:

- columna 1: representa el período de envejecimiento en semanas
- 10 - columna 2: representa el valor de adhesión del revestimiento frente al corte transversal ante el envejecimiento del aglutinante
- columna 3: representa el valor de adhesión del revestimiento frente al corte transversal ante envejecimiento del polvo
- columna 4: representa el valor de adhesión del revestimiento frente al corte transversal ante envejecimiento del revestimiento.

15

Tabla 2

Envejecimiento	Resina			Polvo			Revestimiento		
	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
0	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
4	5B	5B	5B				5B	5B	5B
5				5B	5B	5B			
8							5B	5B	5B
12							5B	5B	5B
16							5B	5B	5B

Tabla 3

Envejecimiento	Resina			Polvo			Revestimiento		
	Ej. 13R	Ej. 15R	Ej. 16R	Ej. 13R	Ej. 15R	Ej. 16R	Ej. 13R	Ej. 15R	Ej. 16R
0	5B	5B	5B						
4	2B	1B	2B				4B	5B	4B
5				1B	1B	1B			
8							2B	2B	1B
12							1B	1B	1B

ES 2 393 198 T3

Envejecimiento	Resina			Polvo			Revestimiento		
16							1B	0B	1B

5 Las tablas anteriores muestran claramente que para los revestimientos obtenidos a partir de los polvos según la presente invención (Ej. 9, 10, 11) y por tanto que comprenden el compuesto de fósforo y amino, hay una adhesión sobresaliente al metal que persiste ante el envejecimiento del aglutinante y/o del polvo y/o del revestimiento, contrario a estos revestimientos obtenidos a partir de polvos derivados de un aglutinante que no contiene el compuesto amino (Ej. 13R, 15R y 16R) donde la buena adhesión inicial se desvanece ante el envejecimiento de la resina o del polvo o del revestimiento.

REIVINDICACIONES

1. Composición en polvo curable por radiación que comprende por 100 partes en peso de (a), (b) y (c)

(a) 70 a 99,4 partes en peso de al menos una resina etilénicamente insaturada,

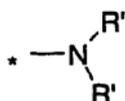
(b) 0,5 a 20 partes en peso de al menos un compuesto que contiene fósforo, y

5 (c) 0,1 a 10 partes en peso de al menos una amina

en donde el compuesto que contiene fósforo (b) se selecciona entre el grupo que consiste en ácido fosfórico y derivados orgánicos de ácido fosfínico, ácido fosfónico o ácido fosfórico, teniendo dichos derivados orgánicos al menos un resto orgánico caracterizado por la presencia al menos de un grupo funcional, preferiblemente situado en posición terminal.

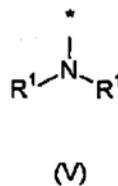
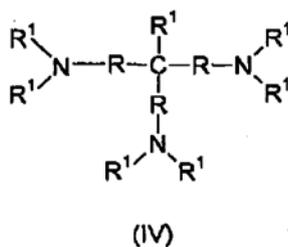
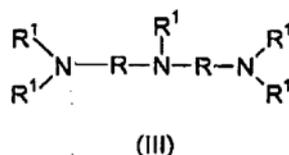
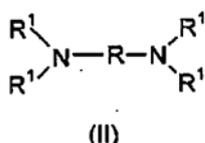
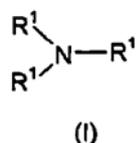
10 2. Composición curable por radiación según la reivindicación 1 en donde dicho derivado es insaturado y tiene preferiblemente al menos una unidad de insaturación olefínica.

3. Composición curable por radiación según la reivindicación 1 o 2 en donde la amina (c) es un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo de la fórmula



15 en donde cada R¹ representa independientemente hidrógeno, alquilo, alqueniilo, arilo, heterociclo o una combinación de éstos, cada uno sustituido opcionalmente con uno o más hidroxilos y/o derivados de amino, y que contienen opcionalmente de 1 a 3 puentes éter, 1 a 3 puentes amino, 1 a 3 puentes -CO- y/o 1 a 3 puentes -COO-; en donde dos restos R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo.

20 4. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 3 en donde la amina (c) es una amina de la fórmula (I), (II), (III) o (IV), un polímero que contiene uno o más grupos de la fórmula (V), o una mezcla de éstos



en donde

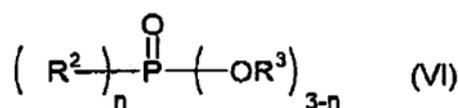
25 cada R¹ se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo, alqueniilo, arilo, heterociclo o combinaciones de éstos, cada uno sustituido opcionalmente con uno o más hidroxilos y que contienen opcionalmente de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes -CO- y/o de 1 a 3 puentes -COO-; en donde dos restos R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo;

30 cada R representa independientemente una cadena alqueniilo, alqueniilo, arileno o aralqueniilo que puede contener de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes -CO- y/o de 1 a 3 puentes -COO- y que está sustituido opcionalmente con uno o más hidroxilos.

35 5. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 4 en donde la amina (c) es seleccionada entre propilamina, butilamina, *sec*-butilamina, *terc*-butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, octilamina, anilina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 3-(metilamino)propilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(etilamino)propilamina,

5 isoforondiamina, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3-(dietilamino)propilamina, 3-metoxipropilamina, N-etil-1,2-dimetilpropilamina, iminobispropilamina, 3,3'-iminobis(N,N'-dimetilpropilamina), dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dihexilamina, di-(2-etilhexil)amina, trietilamina, tri-n-butilamina, tributilamina, trihexilamina, tri-(2-etilhexil)amina, tridecilamina, 3-amino-1-propanol, aminoetoxietanol, aminoetanol, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, 2-(dietilamino)etilamina, dietilentriamina, 2-metoxietilamina, metilendianilina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina, di(2-metoxietil)amina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propilenediamina, N,N-dietiletanolamina, N,N-dimetilaminodiglicol, N,N-dimetilbutilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetiletanolamina, dimetiletilamina, ditridecilamina, N-etilciclohexilamina, N-metilciclohexilamina, metildietanolamina, N-monometiletanolamina, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'-tetraetil-1,6-hexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotriacina, 1,4-dimetilpiperacina, N,N'-dimetilpiperacina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, morfolina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, cis-2,6-dimetilmorfolina, piperacina, N-metilpiperacina, N-etilpiperacina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, hidroxietilpiperidina, imidazol, 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina opcionalmente sustituidas con un copolímero acrílico que contiene uno o más hidroximetilos, metoximetilos y/o butoximetilos, y/o aminas, que incorpora metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo y/o metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, o sus mezclas.

6. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 5 en donde la amina es N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina.
- 20 7. Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (b) que contiene fósforo corresponde a la fórmula (VI)



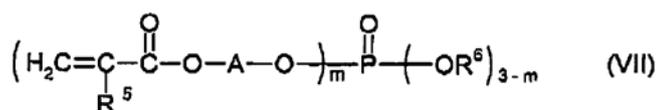
en donde

25 cada R² se elige independientemente entre alquilo, arilo y alqueniilo, conteniendo cada uno opcionalmente de 1 a 3 puentes éter, de 1 a 3 puentes -CO- y/o de 1 a 3 puentes -COO-, y cada uno sustituido opcionalmente con de 1 a 10 halógenos, hidroxilos y/o derivados de amino,

cada R³ es independientemente hidrógeno o R⁴ en donde R⁴ es como se define para R²; y

n es de 0 a 3.

- 30 8. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 7, en donde el compuesto (b) que contiene fósforo corresponde a la fórmula:



en donde

cada R₅ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

35 cada R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono y un grupo haloalquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono;

cada A es independientemente un grupo alquilenilo que contiene 1 a 9 átomos de carbono, que contiene opcionalmente de 1 a 3 puentes éter, y

m es de 1 a 3.

- 40 9. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 8, en donde R⁵ es hidrógeno o metilo, R⁶ es hidrógeno, A es un grupo etileno, y m es de 1, 2 ó 3.

10. Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la resina etilénicamente insaturada (a) se selecciona entre

(a1) poliésteres que contienen un grupo etilénicamente insaturado,

(a2) copolímeros acrílicos que contienen un grupo etilénicamente insaturado,

- (a3) resinas polifenoxi que contienen un grupo etilénicamente insaturado,
- (a4) resinas epoxi no aromáticas que contienen un grupo etilénicamente insaturado,
- (a5) poliuretanos que contienen un grupo etilénicamente insaturado,
- (a6) poliésteramidas que contienen un grupo etilénicamente insaturado

5 o cualquier mezcla de éstos.

11. Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 10, en donde el poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado puede obtenerse de la reacción de un diisocianato con un (met)acrilato de hidroxialquilo y un poliéster que contiene un grupo hidroxilo o de la reacción de un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional epoxi con un poliéster que contiene grupos carboxilo.

10 **12.** Composición en polvo curable por radiación según la reivindicación 10 u 11, en donde el poliéster etilénicamente insaturado (a1) se caracteriza por:

- un peso molecular numérico medio que oscila de 1100-16000
- un grado de insaturación de 0,17 a 4,00 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de poliéster.

15 **13.** Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 que comprende al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado amorfo con al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado que es semicristalino.

14. Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde el copolímero acrílico (a2) que contiene un grupo etilénicamente insaturado se obtiene a partir de la reacción de:

- 20 - un copolímero acrílico obtenido de un 40 a 95 por ciento molar de al menos un monómero que tiene grupos acrílicos o metacrílicos, de un 0 a 60 por ciento molar de otro monómero etilénicamente insaturado y de un 5 a 60 por ciento molar de un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales seleccionados a partir de grupos epoxi, carboxilo, hidroxilo o isocianato, con
- un compuesto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de reaccionar con grupos carboxilo, epoxi, isocianato o hidroxilo,

25 dichos copolímeros acrílicos (a2) caracterizados por:

- un peso molecular numérico medio que oscila de 1000 a 20000,
- un grado de insaturación de 0,35 a 3,50 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de copolímero acrílico,
- una viscosidad en estado fundido (cono/placa a 200°C) menor de 50000 mPa.s, y
- una temperatura de transición vítrea que oscila de 45 a 100°C

30 **15.** Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la resina polifenoxi (a3) que contiene un grupo etilénicamente insaturado es el producto de la reacción de ácido (met)acrílico con una resina polifenoxi que contiene un grupo glicidilo, dicha resina polifenoxi (a3) estando caracterizada por:

- un peso molecular numérico medio que oscila de 500 a 5000,
- una temperatura de transición vítrea que oscila de 30 a 80°C

35 - un grado de insaturación de 0,2 a 6,0 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de resina polifenoxi, y

- una viscosidad en estado fundido (cono/placa a 200°C) menor de 25000 mPa.s.

40 **16.** Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, que comprende al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado o una mezcla de al menos un poliéster (a1) que contiene un grupo etilénicamente insaturado con al menos una resina polifenoxi (a3) que contiene un grupo etilénicamente insaturado y/o con al menos un copolímero acrílico (a2) que contiene un grupo etilénicamente insaturado.

45 **17.** Composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, por 100 partes del peso total de (a), (b), (c) y (d), de 0 a 20 partes en peso de un monómero u oligómero (d) etilénicamente insaturado, de 0 a 15 partes en peso de fotoiniciadores, de 0 a 10 partes en peso de aditivos seleccionados entre absorbentes de luz UV, estabilizadores de luz, agentes reguladores de fluidez, agentes

degasificantes y sustancias que modifican las propiedades de revestimiento, y/o de 0 a 40 partes en peso de pigmentos y/o cargas.

18. Barniz en polvo o pintura en polvo que comprende una composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

5 **19.** Proceso para revestir un artículo en donde se deposita sobre el artículo una composición en polvo curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 17 o un barniz en polvo o pintura en polvo según la reivindicación 18, seguido de fusión del revestimiento así obtenido y curable por radiación del revestimiento en estado fundido.

20. Artículo parcialmente o totalmente revestido mediante el proceso de la reivindicación 19.