

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 180**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008** **E 08862140 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2222804**

54 Título: **Composición de revestimiento en forma de polvo de poliéster apto para curado térmico**

30 Prioridad:

18.12.2007 US 8074

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2013

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 N. MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**FLOSBACH, CARMEN;
ILAND, KRISTINA y
TEMELTAS, ENGIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 180 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

Composición de revestimiento en forma de polvo de poliéster apto para curado térmico

Campo de la invención

5 La presente invención va destinada a una composición de revestimiento en forma de polvo basada en resinas específicas de poliéster/poliuretano que proporciona elevada flexibilidad y excelentes propiedades mecánicas del revestimiento y aptitud de procesamiento de las composiciones de revestimiento en forma de polvo.

Descripción de la técnica anterior

10 Los aglutinantes de resina acrílica y poliéster de tipo epoxi resultan bien conocidos para su uso en las composiciones de revestimiento en forma de polvo aptas para curado térmico. Por ejemplo se curan poliésteres con funcionalidad de hidroxilo con isocianatos para dar lugar a revestimientos de poliuretano en forma de polvo, véase D. Bates, The Science of Powder Coatings, volumen 1, Londres, 1990, página 56, 276-277, 282.

Se investigan combinaciones de diferentes aglutinantes de resina y agentes de curado con el fin de que presenten las propiedades específicas deseadas de los revestimientos sobre diferentes superficies de sustrato.

15 Los documentos EP-A 1209182, EP-A 1323757, WO 02/50147 y WO 2006/082080 se refieren a composiciones de revestimiento basadas en polímeros específicos, por ejemplo, diferentes acrilatos de uretano, en los que las composiciones se curan por medio de radiación ultra violeta (UV).

20 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo aptas para curado térmico basadas en (met)acrilatos de uretano o uretanos de poliéster específicos se describen en el documento WO 01/25306, EP-A 702040, EP-A 410242 y WO 95/35332 y se refieren a una buena estabilidad de almacenamiento y a una mayor resistencia a la intemperie de los revestimientos.

Mientras que el estado del arte describe composiciones de revestimiento en forma de polvo que presentan buenas propiedades tecnológicas, éstas no ofrecen en particular el nivel de flexibilidad elevada en combinación con el potencial de formación de películas finas. Por consiguiente, resultan necesarias composiciones de revestimiento en forma de polvo y métodos de aplicación de las mismas que satisfagan estos requisitos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende

(A) al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo, y

(B) al menos un agente de reticulación de resina de poliuretano que contiene grupos isocianato en forma de bloque

30 en la que al menos el aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) y al menos la resina de poliuretano (B) presentan una temperatura de fusión de 60 a 180 °C, en particular, de 60 a 160 °C.

35 La composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención que comprende la combinación del tipo específico de resinas de poliéster y resinas de poliuretano con el tipo específico de grupos isocianato en forma de bloques, hace posible conseguir una baja viscosidad en masa fundida junto con una buena estabilidad de almacenamiento. La composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención proporciona las propiedades tecnológicas deseadas, en particular, películas finas y elevada flexibilidad en combinación con excelentes propiedades mecánicas de los revestimientos.

Descripción detallada de la invención

40 Las características y ventajas de la presente invención se entenderán más fácilmente, por parte del experto en la técnica, a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada. Debe apreciarse que aquellas características de la invención que, por motivos de claridad, se han descrito anteriormente y a continuación en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en una única realización. Al contrario, varias características de la invención que, por motivos de brevedad, se describen en el contexto de una única realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier sub-combinación. Además, las referencias en singular también incluyen el plural (por ejemplo, "un" y "una" se pueden referir a uno y una o uno y una o más) a menos que el contexto establezca específicamente lo contrario.

45 Se pueden usar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos de valores numéricos comentados con el fin de conseguir sustancialmente los mismos resultados en forma de valores dentro de los intervalos. También, se pretende que la descripción de estos intervalos se interprete como un intervalo continuo que incluye cualquier valor entre los valores mínimo y máximo.

El término "(ciclo)alifático" usado en la descripción y en las reivindicaciones engloba cicloalifático, alifático lineal, alifático ramificado y cicloalifático con residuos alifáticos. Los dioles aromáticos o aralifáticos comprenden dioles con grupos hidroxilo unidos de forma aromática y/o alifática.

5 Todos los datos de masa molar media en número que se comentan en la presente descripción son masas molares medias en número determinadas o a determinar por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC; poliestireno reticulado con divinilbenceno como fase inmóvil, tetrahidrofurano como fase líquida, estándares de poliestireno).

Los intervalos de fusión mencionados y por tanto las temperaturas de fusión se pueden determinar por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial) con tasas de calentamiento de 10 K/min.

10 En particular, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende de 5 a 95% en peso, preferentemente de 20 a 80% en peso, más preferentemente de 30 a 70% en peso de al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A), y de 95 a 5% en peso, preferentemente de 80 a 20% en peso, más preferentemente de 70 a 30% en peso de al menos una resina de poliuretano (B), estando el % en peso basado en el peso total de (A) y (B).

15 Ambos componentes (A) y (B) presentan una temperatura de fusión de 60 a 180 °C, en particular de 60 a 160 °C. Las temperaturas de fusión, en general, no son puntos de fusión marcados, sino que el extremo superior varía con una amplitud de, por ejemplo, 30 a 150 °C.

20 Tanto la resina (A) como la resina (B) son muy ligeramente solubles, si es que son algo, en los disolventes orgánicos convencionales usados en los revestimientos y/o en agua, siendo la solubilidad, por ejemplo, de menos de 10, en particular menos de 5 g por litro de acetato de butilo o agua a 20 °C.

Las resinas de poliéster (A) son resinas con funcionalidad de hidroxilo y presentan valores de hidroxilo de, por ejemplo, 30 a 300 mg de KOH/g. La masa molar media en número se encuentra entre 500 y 10000, preferentemente de 500 a 5000, del modo más preferido de 1000 a 5000.

25 La producción de resinas de poliéster con funcionalidad de hidroxilo resulta conocida por la persona experta en la técnica; en particular, se pueden producir en general haciendo reaccionar ácido(s) mono- y polifuncional(es) y/o anhídrido(s) con diol(es) y poliol(es) en exceso.

30 El(los) diol(es) y polioles apropiados para la producción de las resinas de poliéster (A) no son solo dioles y polioles en forma de compuestos de baja masa molar definidos por la fórmula empírica y estructural sino también son dioles oligoméricos y poliméricos o polioles con masas molares medias en número de, por ejemplo, hasta 800, por ejemplo, que corresponden a poliéteres con funcionalidad de hidroxilo, poliésteres o policarbonatos. No obstante, se prefieren los polioles de baja masa molecular definidos por medio de la fórmula empírica y estructural.

La persona experta en la técnica selecciona la naturaleza y la proporción del ácido(s) mono- y polifuncional(es) y/o anhídrido(s) y polioles para la producción de las resinas de poliéster (A) de tal forma que se obtengan las resinas de poliéster (A) con las temperaturas de fusión mencionadas anteriormente.

35 Se puede producir la resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) en presencia de un disolvente orgánico apropiado (mezcla) que, sin embargo, hace necesario retirar el disolvente de las resinas resultantes. Preferentemente, la producción de resinas de poliéster (A) se lleva a cabo sin disolvente y sin operaciones de purificación posteriores.

40 Los poliésteres de (A) están basados en dioles y/o polioles seleccionados entre el grupo que consiste en hexanodiol o 1,4-butanodiol como diol y glicerol o tris-2-hidroxiethyl-isocianurato como poliol.

Los ácido mono- y polifuncionales que se usan en la preparación del poliéster (A) son ácido tereftálico, diácido dodecanoico o ácido adípico.

Las resinas de poliéster resultantes asumen la forma de una mezcla que exhibe una distribución de masa molar y no requieren procesado y se pueden usar directamente como resinas de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A).

45 La composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención comprende al menos una resina de poliuretano (B) como agente de reticulación. Las resinas de poliuretano (B) presentan grupos de isocianato en forma de bloques. En particular, los grupos isocianato en forma de bloques se pueden re-convertir en grupos isocianato libre a temperatura elevada con eliminación del agente de formación de bloques y posteriormente se encuentran disponibles como miembros de reacción para los correspondientes grupos funcionales de al menos un aglutinante de resina (A).

50 El contenido de isocianato latente de la resina de poliuretano (B) se encuentra, por ejemplo, dentro del intervalo de 2 a 21 % en peso, calculado como NCO y relativo a las correspondientes resinas de poliuretano subrayadas que se encuentran libres de agente(s) de formación de bloques.

La producción de resinas de poliuretano con grupos de isocianato en forma de bloques resulta conocida por la persona experta en la técnica; en particular, se pueden producir haciendo reaccionar poliol(es) con poliisocianato(s) en exceso y haciendo reaccionar el exceso de grupos isocianato libres con uno o más agentes de formación de bloques.

5 Los polioles apropiados para la producción de resina de poliuretano (B) son los polioles descritos para la producción de resinas de poliuretano (A), de forma general. La persona experta en la técnica selecciona la naturaleza y la proporción de los poliisocianatos, los polioles y los agentes de formación de bloques para la producción de las resinas de poliuretano B de tal forma que se obtengan las resinas de poliuretano (B) con las temperaturas de fusión anteriormente mencionadas.

10 Se puede producir la resina de poliuretano (B) en presencia de un disolvente orgánico apropiado (mezcla) que, no obstante, es necesario retirar de las resinas resultantes. Preferentemente, la producción de resinas de poliuretano (B) se lleva a cabo sin disolvente y sin operaciones de purificación posteriores.

15 En una primera variante preferida, las resinas de poliuretano (B) son poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula que se pueden preparar haciendo reaccionar diisocianato de 1,6-hexano con un componente de diol y con al menos un agente de formación de bloques, en una proporción molar de x moles de diisocianato de 1,6-hexano : x-1 moles de componente de diol : 2 moles de agente de formación de bloques, en la que x significa cualquier valor deseado de 2 a 6, preferentemente, de 2 a 4.

20 El componente de diol puede ser un diol sencillo o una combinación de dioles, preferentemente, de dos a cuatro, en particular dos o tres dioles, en la que en el caso de una combinación de diol cada uno de los dioles preferentemente constituye al menos 10% en moles de los dioles del componente de diol. El(los) componente(s) de diol puede(n) ser dioles (ciclo)alifáticos, aromáticos o aralifáticos. En particular, el único diol es un diol (ciclo)alifático con una masa molar dentro del intervalo de 62 a 600. En el caso de una combinación de dioles, es preferible, que al menos 70% en moles, en particular, 100% en moles de los dioles sea dioles (ciclo)alifáticos, cada uno de los cuales presenta una masa molar dentro del intervalo de 62 a 600.

25 Los dioles además pueden comprender dioles oligoméricos o poliméricos con masas molares medias en número de, por ejemplo, hasta 800, como se ha descrito anteriormente.

30 Ejemplos de dioles que son posibles como diol del componente de diol son etilenglicol, propano- y butanodioles isoméricos, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado y alcohol graso dímero. Ejemplos de dioles que son posibles como constituyentes del componente de diol son dioles poliméricos (met)acrílicos telequéricos, poli(dioles de éster), poli(dioles de éter), poli(dioles de carbonato), cada uno con una masa molecular media en número de, por ejemplo, hasta 800 como representativos de dioles poliméricos u oligoméricos, bisfenol A como representativo de dioles no (ciclo)alifáticos de baja masa molecular definidos por medio de la fórmula empírica y estructural y etilenglicol, propano- y butanodioles isoméricos, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, butiletilpropanodiol, 35 ciclohexanodioles isoméricos, ciclohexanodimetanoles isoméricos, bisfenol A hidrogenado, triclododecanodimetanol y alcohol graso dímero como representativos de dioles (ciclo)alifáticos definidos por medio de la fórmula y estructural con una baja masa molecular dentro del intervalo de 62 a 600.

40 Ejemplos de agentes de formación de bloques que se pueden usar solos o en combinación son compuestos monofuncionales conocidos como isocianatos de formación de bloques, tales como, los compuestos con funcionalidad CH-ácido, NH-, SH- u OH conocidos para tal fin. Ejemplos de compuestos de CH-ácido, tales como, acetilacetona o ésteres CH-ácidos, tales como ésteres alquílicos de ácido acetoacético, ésteres dialquílicos de ácido malónico; alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, tales como, n-butanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol; éteres de glicol, tales como, butil glicol, butil diglicol; fenoles; oximas, tales como, metil etil cetoxima, acetona oxima, ciclohexanona oxima; lactamas, tales como, caprolactama; agentes de formación de bloques de tipo azol de imidazol, pirazol, 45 triazol o tetrazol.

50 Preferentemente, se hacen reaccionar juntos diisocianato de 1,6-hexano, el(los) diol(es) del componente de diol y al menos un agente de formación de bloques, en ausencia de disolventes. Los reaccionantes se hacen reaccionar juntos de forma simultánea o en dos o más etapas de síntesis. Cuando se lleva a cabo la síntesis en etapas múltiples, se pueden añadir los reaccionantes en un orden variable. Se puede hacer reaccionar diisocianato de 1,6-hexano, por ejemplo, inicialmente con el agente de formación de bloques y posteriormente con el(los) diol(es) del componente de diol o inicialmente con el(los) diol(es) del componente de diol y posteriormente con el agente de formación de bloques. No obstante, el componente de diol, por ejemplo, también se puede dividir en dos o más partes, por ejemplo, también en dioles individuales, por ejemplo, tal como se hace reaccionar diisocianato de 1,6-hexano inicialmente con una parte del componente de diol antes de la reacción posterior con el agente de formación 55 de bloques y finalmente con la proporción restante del componente de diol. En cada caso, se pueden añadir los reaccionantes individuales en su totalidad o en dos o más partes. La reacción es exotérmica y transcurre a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de la mezcla de reacción. La temperatura de reacción es, por ejemplo, de 60 a 200 °C. Se puede mantener la mezcla de reacción en estado fundido dentro del intervalo de temperaturas deseado por medio de calentamiento o enfriamiento.

- Una vez que se ha completado la reacción llevada a cabo en ausencia de disolvente y la mezcla de reacción se ha enfriado, se obtienen dichos poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula. Cuando se usan dioles de baja masa molecular definidos por medio de fórmula empírica y estructural para la síntesis de los poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula, sus masas molares calculadas se encuentran dentro del intervalo de 572 o más, por ejemplo, de hasta 2000.
- Los poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloque por molécula adoptan la forma de una mezcla que exhibe una distribución de masa molar. Los poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloque por molécula, sin embargo, no requieren procesado y se pueden usar directamente como resinas de poliuretano (B).
- En una segunda variante preferida, las resinas de poliuretano (B) son poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula que se pueden preparar haciendo reaccionar un componente de diisocianato, un componente de diol y al menos un agente de formación de bloques en una proporción molar de x moles de componente de diisocianato : $(x-1)$ moles de componente de diol : 2 moles de agente de formación de bloques, en la que x significa cualquier valor deseado de 2 a 6, preferentemente, de 2 a 4, en la que se forma de 50 a 80% en moles del componente de diisocianato por cada diisocianato de 1,6-hexano, y de 20 a 50% en moles por cada uno o dos diisocianatos, formando cada uno al menos 10% en moles del componente de diisocianato y estando seleccionados entre el grupo que consiste en diisocianato de toluileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de ciclohexanodimetileno y diisocianato de tetrametilxilileno.
- El % en moles de los diisocianatos respectivos suma 100% en moles.
- Preferentemente, el diisocianato o los dos diisocianatos, que componen un total de 20 a 50% en moles de componente de diisocianato, se escogen entre diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de ciclohexanodimetileno y diisocianato de tetrametilxilileno.
- Se forma de 20 a 100% en moles, preferentemente de 80 a 100% en moles, del componente de diol por parte de al menos un alfa, omega-C2-C12 diol alifático lineal, y de 0 a 80% en moles, preferentemente de 0 a 20% en moles, por cada al menos un diol que sea diferente del alfa, omega-C2-C12 diol alifático y lineal y, preferentemente, también de alfa, omega-dioles con más de 12 átomos de carbono. Preferentemente, cada diol del componente de diol forma al menos 10% en moles dentro del componente de diol, y el % en moles de los respectivos dioles suma hasta 100% en moles del componente de diol. Preferentemente, el componente de diol consiste en no más de cuatro dioles diferentes, en particular únicamente de uno a tres dioles. En el caso de únicamente un diol, comprende por consiguiente un alfa, omega-C2-C12-diol alifático y lineal. Al menos el diol que difiere de alfa, omega-C2-C12-dioles alifáticos y lineales y preferentemente, también de alfa, omega-dioles con más de 12 átomos de carbono, comprende dioles (ciclo)alifáticos particulares definidos por medio de fórmula empírica y estructural con una baja masa molecular dentro del intervalo de 76 a 600.
- Preferentemente, la proporción de dioles no (ciclo)alifáticos posibles es de no más de 30% en moles de los dioles del componente de diol. Preferentemente, el componente de diol no comprende ningún diol no (ciclo)alifático. Del modo más preferido, no comprende ningún diol que sea diferente de alfa, omega-C2-C12-dioles alifáticos y lineales, sino que consiste en uno a cuatro, preferentemente, uno a tres, y en particular únicamente un alfa, omega-C2-C12-diol alifático y lineal.
- Ejemplos de alfa, omega-C2-C12-dioles alifáticos y lineales que se pueden usar como diol único o como constituyentes del componente de diol son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol.
- Ejemplos de dioles que son diferentes de los alfa, omega-C2-C12-dioles alifáticos y lineales y que se pueden usar en el componente de diol son dioles poliméricos (met)acrílicos telequéricos, poli(dioles de éster), poli(dioles de éter), poli(dioles de carbonato), cada uno con una masa molecular media en número de, por ejemplo, hasta 800 como representativos de dioles poliméricos u oligoméricos, bisfenol A como representativo de dioles no (ciclo)alifáticos de baja masa molecular definidos por medio de la fórmula empírica y estructural y los isómeros de propanodiol y butanodiol que son diferentes de los isómeros de propanodiol y butanodiol especificados en el párrafo anterior, así como también, neopentilglicol, butil etil propanodiol, ciclohexanodioles isoméricos, ciclohexanodimetanoles isoméricos, bisfenol A hidrogenado, triciclododecanodimetanol y alcohol graso dímero como representativos de dioles (ciclo)alifáticos definidos por medio de la fórmula y estructural con una baja masa molecular dentro del intervalo de 76 a 600.
- Los ejemplos de al menos un agente de formación de bloques son los mismos que se han listado anteriormente.
- Preferentemente, los diisocianatos del componente de diisocianato, el(los) diol(es) del componente de diol y al menos el agente de formación de bloques se hacen reaccionar junto con la ausencia de disolventes, de la misma forma que se ha descrito anteriormente, de forma general. Por ejemplo, los diisocianatos del componente de diisocianato se puede hacer reaccionar inicialmente con el agente de formación de bloques y posteriormente con el(los) diol(es) del componente de diol o inicialmente con el(los) diol(es) del componente de diol y posteriormente

con el agente de formación de bloques. No obstante, el componente de diol puede, por ejemplo, también dividirse en dos o más partes, por ejemplo, también en dioles individuales, por ejemplo, tal como los diisocianatos del componente de diisocianato se hacen reaccionar inicialmente con una parte del componente de diol antes de la reacción posterior con el agente de formación de bloques y finalmente con la proporción restante del componente de diol. De una forma muy similar, no obstante, el componente de diisocianato, por ejemplo, puede estar también dividido en dos o más partes, por ejemplo, también en diisocianatos individuales, por ejemplo, de manera que el componente de diol y el agente de formación de bloques se hacen reaccionar de manera inicial con parte del componente de diisocianato y finalmente con la proporción restante del componente de diisocianato.

Una vez que se ha completado la reacción llevada a cabo en ausencia de disolvente y la mezcla de reacción se ha enfriado, se obtienen dichos poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula. Cuando se usan dioles de baja masa molecular definidos por medio de fórmula empírica y estructural para la síntesis de los poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloques por molécula, sus masas molares calculadas se encuentran dentro del intervalo de 570 o más, por ejemplo, de hasta 2000.

Los poliuretanos con dos grupos isocianato en forma de bloque por molécula adoptan la forma de una mezcla que exhibe una distribución de masa molar y, sin embargo, no requieren procesado y se pueden usar directamente como resinas de poliuretano (B).

En una tercera variante preferida, las resinas de poliuretano B son poliuretanos con grupos isocianato en forma de bloques que se pueden preparar haciendo reaccionar un trímero de diisocianato (ciclo)alifático, diisocianato de 1,6-hexano, un componente de diol y al menos un agente de formación de bloques en una proporción molar de 1 mol de trímero de diisocianato (ciclo)alifático : x moles de diisocianato de 1,6-hexano : x moles de componente de diol : 3 moles de agente de formación de bloques, en el que x significa cualquier valor deseado de 1 a 6, preferentemente, de 1 a 3.

El componente de diol es un alfa, omega C2-C12 diol alifático y lineal sencillo o una combinación de dos a cuatro, preferentemente, de dos o tres, dioles (ciclo)alifáticos, en el que en caso de combinación de dioles, cada uno de los dioles forma hasta al menos 10% en moles de los dioles de la combinación de dioles y la combinación de dioles consiste en al menos 80% en moles de al menos un alfa, omega C2-C12 diol alifático y lineal.

El trímero de diisocianato (ciclo)alifático son poliisocianatos de tipo isocianurato, preparados por medio de trimerización de un diisocianato (ciclo)alifático. Los productos de trimerización derivados, por ejemplo, de diisocianato de 1,4-ciclohexanodimetileno, en particular, de diisocianato de isoforona y más particularmente, diisocianato de 1,6-hexano, resultan preferidos. De manera general, los poliisocianatos de isocianurato que se pueden obtener industrialmente contiene, además del trímero puro, es decir, el isocianurato formado por tres moléculas de diisocianato y que comprende tres funciones NCO, productos secundarios con funcionalidad de isocianato con masa molar relativamente elevada. Preferentemente, se usan los productos con el grado de pureza más elevado posible. En cada caso, los trímeros de los diisocianatos (ciclo)alifáticos que se pueden obtener con calidad industrial son referidos como trímeros puros, independientemente de su contenido en dichos productos secundarios con funcionalidad de isocianato, con respecto a la proporción molar de 1 mol de trímero del diisocianato (ciclo)alifático : x moles de diisocianato de 1,6-hexano : x moles de diol : 3 moles de agente de formación de bloques.

Ejemplos de un alfa, omega C2-C12 diol alifático y lineal sencillo o alfa, omega C2-C12 dioles alifáticos y lineales que se pueden usar dentro de la combinación de dioles pueden ser los mismos que se han descrito anteriormente.

Ejemplos de dioles (ciclo)alifáticos que se pueden usar dentro de la combinación de dioles además de al menos un alfa, omega C2-C12 diol alifático y lineal que constituye al menos 80% en moles de la combinación de dioles son los isómeros adicionales de propano y butano diol, diferentes de los isómeros de propano y butano diol citados en el párrafo anterior, y neopentilglicol, butiltilpropanodiol, los ciclohexano dioles isoméricos, los ciclohexanodimetanoles isoméricos, bisfenol A hidrogenado y tricyclodecanodimetanol.

En el caso de combinación de dioles, las combinaciones de dioles preferidas que totalizan 100% en moles en cada caso con combinaciones de 10 a 90% en moles de 1,3-propanodiol con de 90 a 10% en moles de 1,5-pentanodiol, de 10 a 90% en moles de 1,3-propanodiol con de 90 a 10% en moles de 1,6-hexanodiol y de 10 a 90% en moles de 1,5-pentanodiol con de 90 a 10 % de 1,6-hexanodiol.

Los ejemplos de al menos un agente de formación de bloques son los mismos que se han listado anteriormente.

Preferentemente, se hacen reaccionar el trímero de diisocianato (ciclo)alifático, diisocianato de 1,6-hexano, el componente de diol y al menos un agente de formación de bloques monofuncional juntos en ausencia de disolvente, de la misma forma que se ha descrito anteriormente, de manera general. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar diisocianato de 1,6-hexano inicialmente con una mezcla de componente de diol y agente de formación de bloques y posteriormente con el trímero de diisocianato (ciclo)alifático o se puede hacer reaccionar inicialmente una mezcla de componentes con funcionalidad de isocianato con el componente de diol y el agente de formación de bloques o se puede hacer reaccionar inicialmente una mezcla de componentes con funcionalidad de isocianato con el agente de formación de bloques y posteriormente con el componente de diol. En el caso de combinación de dioles, por

ejemplo, el componente de diol también puede estar dividido en dos o más partes, por ejemplo, también en el interior de los dioles (ciclo)alifáticos individuales.

5 Una vez que se ha completado la reacción llevada a cabo en ausencia de disolventes y se ha enfriado la mezcla de reacción, se obtienen poliuretanos sólidos con grupos isocianato en forma de bloques y con masas molares medias en número dentro del intervalo de 1.500 a 4.000. Los poliuretanos con grupos isocianato en forma de bloques no requieren procesado y se pueden usar directamente como resinas de poliuretano (B).

10 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede contener al menos un aglutinante (C) con grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales (A) y (B). Los aglutinantes (C) son diferentes de (A) y (B) y comprenden, en particular, aglutinantes convencionales conocidos por la persona experta en la técnica. Ejemplos son poliuretanos y resinas copoliméricas (met)acrílicas y aglutinantes híbridos procedentes de estas clases de aglutinantes, por ejemplo, con valores de hidroxilo de, por ejemplo, 60 a 300 mg de KOH/g y masas molares medias en número de, por ejemplo, 500 a 10000. La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede contener el presente aglutinante (C) en cantidades dentro del intervalo de hasta 30% en peso, de manera opcional, dentro del intervalo de 1 a 30% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de (A), (B) y (C).

15 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden además comprender uno o más pigmentos, sustancias de relleno y/o aditivos de revestimiento, incluyendo, pero sin limitarse a, colorantes, sustancias de relleno, agentes de control de flujo, dispersantes, agentes tixotrópicos, promotores de adhesión, antioxidantes, estabilizadores de luz, agentes anti-corrosión, inhibidores, catalizadores, agentes de igualado, agentes humectantes, agente anti-formación de cráteres y sus mezclas.

20 Los aditivos se usan en cantidades convencionales conocidas por la persona experta en la técnica. En el caso de composiciones de curado dual, generalmente los foto-iniciadores se encuentran presentes en las mismas.

25 Las composiciones de revestimiento también pueden contener pigmentos transparentes, pigmentos que imparten color y/o pigmentos que imparten efectos especiales y/o sustancias de relleno, por ejemplo, que corresponden a una proporción en peso de pigmento más sustancia de relleno : contenidos de sólidos de la resina dentro del intervalo de 0:1 a 2:1. Los pigmentos que imparten color apropiados son cualesquiera pigmentos de revestimiento convencionales de naturaleza orgánica o inorgánica. Ejemplos de pigmentos inorgánicos u orgánicos que confieren color son dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbono, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona y pigmentos de pirrolipirrol. Ejemplos de pigmentos de efectos especiales son pigmentos de metal, por ejemplo, de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia, tales como, por ejemplo, pigmentos de metal revestidos con óxido de metal, por ejemplo aluminio revestido con óxido de hierro, mica revestida, tal como, por ejemplo, mica revestida con dióxido de titanio, pigmentos que imparten efecto de grafito, óxido de hierro en forma de escamas, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio revestido, pigmentos de dióxido de silicio. Ejemplos de sustancias de relleno son dióxido de silicio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio y talco.

35 Tras calentar, la composición de revestimiento en forma de polvo de la invención muestra una disminución pronunciada de la viscosidad en el intervalo de fusión de sus componentes. La viscosidad de la composición de revestimiento en forma de polvo disminuye ligeramente de forma adicional cuando aumenta la temperatura. La viscosidad en masa fundida de la composición de revestimiento en forma de polvo de la invención resulta muy baja. Medida con un reómetro rotacional, la viscosidad mínima en masa fundida se encuentra por debajo de 30 Pas. Se prefieren composiciones de revestimiento en forma de polvo de la invención que presenten una viscosidad en masa fundida por debajo de 10 Pas, en particular por debajo de 5 Pas.

La presente invención proporciona una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende preferentemente

- 45 (A) de 5 a 80% en peso de al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo,
 (B) de 95 a 20% en peso de al menos una resina de poliuretano como agente de reticulación que contiene grupos isocianato en forma de bloques,
 (C) de 0 a 30% en peso y, de manera opcional, de 1 a 30% en peso de al menos un aglutinante diferente de (A) y (B), que presenta grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (A) y (B), y
 (D) de 0,1 a 60% en peso de pigmentos, sustancias de relleno y/o aditivos de revestimiento,
 50 estando basadas las cantidades en % en peso en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo (A) a (D), en la que al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) y al menos una resina de poliuretano (B) presentan ambos una temperatura de fusión de 60 a 180 °C, en particular de 60 a 160 °C.

En particular, se prefiere, una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende

- (A) de 15 a 60% en peso de al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo,

(B) de 85 a 40% en peso de al menos una resina de poliuretano como agente de reticulación que contiene grupos isocianato en forma de bloques,

(C) de 0 a 20% en peso y, de manera opcional, de 1 a 20% en peso de al menos un aglutinante diferente de (A) y (B), que presenta grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (A) y (B), y

5 (D) de 1 a 40% en peso de pigmentos, sustancias de relleno y/o aditivos de revestimiento,

estando basadas las cantidades en % en peso en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo (A) a (D), en la que al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) y al menos una resina de poliuretano (B) presentan ambos una temperatura de fusión de 60 a 180 °C, en particular de 60 a 160 °C.

10 Se mezclan los componentes de la presente invención, se someten a extrusión y se muelen por medio de técnicas convencionales empleadas en la técnica de los revestimientos en forma de polvo que resultan familiares para la persona experta común en la técnica. Típicamente, todos los componentes de la presente formulación de revestimiento en forma de polvo se añaden a un recipiente de mezcla y se mezclan juntos. Posteriormente, se funde la mezcla homogeneizada, por ejemplo, en un dispositivo de extrusión en masa fundida. A continuación, se enfría la composición sometida a extrusión y se rompe y se muele para dar lugar a un polvo. Posteriormente se tamiza el
15 polvo para conseguir el tamaño de partícula deseado, por ejemplo, un tamaño de partícula (diámetro medio de partícula) de 20 a 200 µm, determinado por medio de difracción láser.

Es posible que se añada una cantidad pre-determinada de un componente de los componentes de revestimiento en forma de polvo, por ejemplo, sobre la resina de poliuretano (A) y de otros componentes de la composición de acuerdo con la invención, y posteriormente se pre-mezclan. A continuación, se somete la pre-mezcla a extrusión, se
20 enfría, y posteriormente se pulveriza y se clasifica.

La composición de acuerdo con la invención también se puede preparar por medio de pulverización a partir de disoluciones super-críticas, procesos de "dispersión no acuosa" NAD o procesos de atomización por ondas de ultrasonidos en reposo.

25 Además, se pueden procesar los componentes específicos de la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención, por ejemplo, aditivos, pigmentos, sustancias de relleno, con las partículas de revestimiento en forma de polvo acabadas tras la extrusión y la molienda por medio de un proceso de "unión" usando una fusión de impacto. Para tal fin, se pueden mezclar los componentes específicos con las partículas en forma de polvo. Durante la mezcla, se tratan las partículas de revestimiento en forma de polvo individuales para reblandecer su superficie de manera que los componentes se adhieran a ellas, y se unan de manera homogénea con la superficie
30 de las partículas de revestimiento en forma de polvo. El reblandecimiento de la superficie de las partículas en forma de polvo se puede llevar a cabo por medio de tratamiento térmico de las partículas a una temperatura, por ejemplo de 40 a 100 °C, dependiendo del comportamiento de fusión de las partículas en forma de polvo. Tras enfriar la mezcla, el tamaño de partícula deseado de las partículas resultantes puede transcurrir por un proceso de tamizado.

35 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo de la presente invención se pueden aplicar de forma sencilla a sustratos metálicos y no metálicos. Las composiciones de la presente invención se pueden usar para sustratos metálicos de revestimiento que incluyen, pero sin limitarse a, acero, latón, aluminio, cromo y sus mezclas, y también otras sustancias que incluyen, por ejemplo, sustratos sensibles térmicamente, tales como sustratos basados en madera, plástico y papel y otros sustratos basados, por ejemplo, en vidrio y materiales cerámicos.

40 Dependiendo de los requisitos del sustrato revestido, se puede someter la superficie del sustrato a tratamiento mecánico, tal como, granallado seguido de, en el caso de sustratos metálicos, lavado ácido, o limpieza seguida de tratamiento químico.

45 La composición de revestimiento en forma de polvo de la presente invención se puede aplicar por medio de, por ejemplo, pulverización electrostática, cepillado electrostático, pulverización térmica o de llama, métodos de revestimiento de lecho fluidizado, flocado, aplicación de pulverización tribostática y similares, también técnicas de revestimiento de bobina, todas ellas conocidas por los expertos en la técnica.

Antes de la aplicación de la composición de revestimiento de la invención, se puede moler el sustrato pero no se puede pre-calentar, de manera que el sustrato se encuentre a una temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

50 En determinadas aplicaciones, el sustrato objeto de revestimiento se puede pre-calentar antes de la aplicación de la composición en forma de polvo de acuerdo con la invención, y posteriormente bien se puede calentar o no tras la aplicación de la composición en forma de polvo. Por ejemplo, el gas se usa comúnmente para varias etapas de calentamiento, pero también se conocen otros métodos, por ejemplo, microondas, infra-rojos (IR), infra rojo próximo (NIR) y/o radiación ultravioleta (UV). La temperatura de pre-calentamiento puede ser una temperatura que varía de 60 a 260 °C usando medios que resultan familiares para una persona experta en la técnica.

55 Una vez aplicado, el revestimiento se puede curar o pos-curar por medio de exposición a calentamiento convectivo, de gas y/o radiante, por ejemplo, radiación IR y/o NIR, como resulta conocido en la técnica, a temperaturas de, por

ejemplo, 100 °C a 300 °C, preferentemente, de 140 °C a 200 °C, temperatura objetivo en cada caso, durante, por ejemplo, de 2 a 20 minutos en el caso de sustratos pre-calentados, y, por ejemplo, de 4 a 30 minutos en el caso de sustratos no pre-calentados.

5 Una vez curado, el sustrato revestido típicamente se somete a, por ejemplo, bien enfriamiento al aire o inactivación con agua para rebajar la temperatura a un valor entre, por ejemplo, 35 y 90 °C.

El sustrato se reviste con una cantidad eficaz de la presente composición de revestimiento en forma de polvo para producir un espesor de película seca que varía, por ejemplo, de 10 a 300 µm, preferentemente de 20 a 100 µm, en particular de 10 a 50 µm para revestimientos de película muy finos.

10 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención se pueden aplicar directamente sobre la superficie del sustrato como revestimiento de imprimación o sobre una capa de imprimación que puede ser una imprimación líquida o basada en polvo. Las composiciones de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención también se puede aplicar en forma de capa de revestimiento de un sistema de revestimiento de multi-capas basado en revestimientos líquidos o en forma de polvo, por ejemplo, como capa de revestimiento transparente sobre una capa de revestimiento de base que imparte efectos especiales y/o que imparte color o en forma de
15 revestimiento de una capa pigmentado sobre el revestimiento anterior.

La presente invención además se define en los siguientes Ejemplos. Debe entenderse que estos Ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ejemplo. La presente invención no se encuentra limitada por los ejemplos ilustrativos que se explican a continuación en el presente documento, sino que viene definida por medio de las reivindicaciones presentes a continuación en el presente documento.

20 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Fabricación de Composición de Revestimiento en Forma de Polvo de la Técnica Anterior (Ejemplo Comparativo) y de acuerdo con la invención, y aplicación.

Tabla 1: (cantidades en partes en peso)

Formulación	Cantidades Ejemplos de acuerdo con la invención	Cantidades Ejemplo Comparativo
Resina de poliéster OH basada en hexanodiol, ácido tereftálico, glicerina, intervalo de fusión 70-107 °C	100	
Resina de poliéster de OH ER 6610 (Nippon Ester Co., Ltd.		100
Resina acrílica Acronal 4F		1
Endurecedor de poliuretano basado en diisocianato de hexametileno, HDI, caprolactama, hexanodiol, decanodiol, intervalo de fusión 80-122 °C	154	
Endurecedor de poliuretano Vestagon B-1065 (Evonik)		21
Aditivo de flujo: Solplus L 400/Benzoína; Catalizador: Byk-LP G5018	40	
Pigmento: blanco de titanio: Sustancia de relleno: Blancfice N	120	40

25 Se mezclan los ingredientes de cada formulación con un dispositivo de mezcla de Henschel a 3 minutos (min) y 1500 U/min, a una temperatura de mezcla de 30 a 35 °C. Se somete a extrusión la mezcla resultante a una temperatura de 104 a 106 °C. A continuación, se enfría el producto sometido a extrusión a temperatura ambiente, se rompe y se muele hasta obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 75 µm. Se somete la aplicación de la composición resultante de revestimiento en forma de polvo al conocido proceso-Corona sobre una chapa metálica,
30 con un espesor de película seca de 40 a 50 µm, y se somete a curado con calor.

Ejemplo 2

Resultados de ensayo

Tabla 2

Formulación	Condiciones de endurecimiento (curado)	Doblado (Flexibilidad) propiedad (OT) (DIN EN ISO 1519)	Durabilidad GSB AL 631-05/2007 (DIN EN ISO 11507)
Ejemplo de acuerdo con la invención	30 min a 160 °C	Pasa	GSB 1
Ejemplos de acuerdo con la invención	15 min a 200 °C	Pasa	GSB 1
Ejemplo Comparativo	15 min a 200 °C	Falla	-
GSB 1 significa: > 50% de brillo residual (ángulos de 60°) a 300 h de ensayo QUV-B Ensayo QUV-B (313 nm): DIN EN ISO 11507			

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende

5 (A) al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo basado en dioles y/o polioles seleccionados entre el grupo que consiste en hexanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol e isocianurato de tris-2-hidroxietilo, y basado en ácidos mono- y/o polifuncionales seleccionados entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, diácido dodecanoico y ácido adípico, y

(B) al menos una resina de poliuretano como agente de reticulación que contiene grupos isocianato en forma de bloques,

10 en la que al menos el aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) y al menos la resina de poliuretano (B) tienen ambos una temperatura de fusión de 60 a 180 °C.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

15 (A) de 5 a 80% en peso de al menos un aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo basado en dioles y/o polioles seleccionados entre el grupo que consiste en hexanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol e isocianurato de tris-2-hidroxietilo, y basado en ácidos mono- y/o polifuncionales seleccionados entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, diácido dodecanoico y ácido adípico,

(B) de 95 a 20% en peso de al menos una resina de poliuretano como agente de reticulación que contiene grupos isocianato en forma de bloques,

(C) de 0 a 30% en peso y, de manera opcional, de 1 a 30% en peso de al menos un aglutinante diferente de (A) y (B), que presenta grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (A) y (B), y

20 (D) de 0,1 a 60% en peso de pigmentos, sustancias de relleno y/o aditivos de revestimiento,

estando basadas las cantidades en % en peso en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo (A) a (D), en la que al menos el aglutinante de resina de poliéster con funcionalidad de hidroxilo (A) y al menos la resina de poliuretano (B) presentan ambos una temperatura de fusión de 60 a 180 °C, en particular de 60 a 160 °C.

25 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la que el aglutinante de resina de poliéster (A) presenta un valor de hidroxilo de 30 a 300 mg KOH/g y una masa molar media en número de entre 500 y 5000.

30 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de isocianato latente de la resina de poliuretano (B) se encuentra dentro del intervalo de 2 a 21,2% en peso, calculado como NCO y relativo a las correspondientes resinas de poliuretano subyacentes que se encuentran libres de agente(s) de formación de bloques.

35 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina (B) es un poliuretano con dos grupos isocianato en forma de bloques por cada molécula que es el producto de reacción de diisocianato de 1,6-hexano con un componente de diol y con al menos un agente de formación de bloques en una proporción molar de x moles de diisocianato de 1,6-hexano : x-1 de moles de componente de diol : 2 moles de agente de formación de bloques, en el que x adopta un valor de 2 a 6.

40 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliuretano (B) es un poliuretano con dos grupos isocianato en forma de bloques por cada molécula que es el producto de reacción de un componente de diisocianato, un componente de diol y al menos un agente de formación de bloques en una proporción molar de x moles de componente de diisocianato : (x-1) moles de componente de diol : 2 moles de agente de formación de bloques, en el que x significa cualquier valor deseado entre 2 y 6, en la que de 50 a 80% en moles del componente de diisocianato está formado por diisocianato de 1,6-hexano, y de 20 a 50% en moles por uno o dos diisocianatos, cada uno de ellos formando al menos 10% en moles del componente de diisocianato y seleccionándose entre el grupo que consiste en diisocianato de toluileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de ciclohexanodimetileno y diisocianato de tetrametilenxilileno.

45 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliuretano (B) es un poliuretano con grupos isocianato en forma de bloques que es el producto de reacción de un trímero de un diisocianato (ciclo)alifático, diisocianato de 1,6-hexano, un componente de diol y al menos un agente de formación de bloques en una proporción molar de 1 mol de trímero de diisocianato (ciclo)alifático : x moles de diisocianato de 1,6-hexano : x moles de componente de diol : 3 moles de agente de formación de bloques, en el que x adopta el valor de 1 a 6.

8. Un proceso de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de

(a) aplicar la composición de revestimiento en forma de polvo de la reivindicación 1 sobre un sustrato y

(b) curar la composición aplicada.

9. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la reivindicación 1.