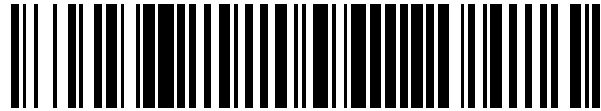


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 847**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2006 E 06845370 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1971654**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de bobinas**

30 Prioridad:

15.12.2005 EP 05292702

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

16.08.2013

73 Titular/es:

**COATINGS FOREIGN IP CO. LLC (100.0%)
The Corporation Trust Company, Corporation
Trust Center, 1209 Orange Street
Wilmington, DE 19801 , US**

72 Inventor/es:

**FUGIER, ROGER y
BERGER, VINCENT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 418 847 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

Procedimiento de revestimiento de bobinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de bobinas de superficies de sustrato, que es una mejora significativa con respecto a los sistemas de la técnica anterior ya que presentan ventajas desde el punto de vista de la salud.

Descripción de la técnica anterior

10 El revestimiento de bobinas de sustratos es un procedimiento de revestimiento de bandas o láminas de, por ejemplo, metal que tienen forma de bobinas, con composiciones de revestimiento líquidas o en forma de polvo. En general, dichas bobinas se desenrollan, se limpian o pre-tratan, posteriormente se revisten, se curan en un horno, se enfrían y se enrollan de nuevo. Este procedimiento avanza a gran velocidad, por ejemplo, a velocidades de revestimiento de por ejemplo > 50 m/min.

15 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo se usan cada vez más para ese tipo de procedimiento de revestimiento. Especialmente, se usan las composiciones termoestables en forma de polvo basadas en poliésteres como resina de aglutinante y agentes de curado típicos tales como poliepóxidos sólidos, por ejemplo, isocianurato de triglicidilo (TGIC).

El documento US 6 406 757 se refiere a una técnica de revestimiento, además de a otras técnicas, que usa composiciones de revestimiento en forma de polvo que comprenden agentes de curado específicos, por ejemplo TGIC.

20 El sistema de poliéster/TGIC proporciona revestimientos con buenas propiedades para uso en exteriores, especialmente para el revestimiento de sustratos de metal tales como durabilidad a la intemperie y resistencia química así como también curado rápido del revestimiento y flexibilidad del revestimiento curado.

25 El problema que surge con estos sistemas es la elevada toxicidad del TGIC, un producto de carácter mutagénico, además de ser irritante para la piel y las mucosas, tóxico por inhalación y similares. Esto obliga a la introducción de estrictas medidas de seguridad desde el punto de vista de la salud de la mano de obra, es preciso proteger al personal de manera apropiada y someterlo a chequeos médicos adecuados, lo que se traduce en costes sustanciales además del ya elevado coste del TGIC.

Por consiguiente, existe la necesidad de sustituir este sistema de resina de poliéster/TGIC por otros sistemas, menos nocivos y globalmente menos costosos.

30 Existen numerosas patentes en las que se describe el uso de peróxidos orgánicos como iniciador de curado o agente para diferentes tipos de resinas, por ejemplo, los documentos JP 49128939, JP 49040348, JP 55025462, DE 2332749, JP 54150440, JP 55027307, JP 56100870, JP 55003416, JP 54158440, JP 52150443, JP 49129725, JP 04/227713 y JP 49093425. Dichas formulaciones no son apropiadas para procedimientos de revestimiento de bobinas.

35 En el artículo "Rund um TGIC-freie Pulverlacke" (Th. Brock, Farbe&Lack, Volumen 106, 2/2 222, páginas 38 a 44) se citan alternativas de sustitutos del TGIC tales como poliuretanos, anhídridos + metacrilato de glicidilo e hidroxialquid amidas. Los revestimientos en forma de polvo libres del TGIC pueden tener buenas propiedades de revestimiento pero mostrar dificultades con respecto a la resistencia de alterabilidad a la intemperie, generándose agujeros y problemas relativos al equilibrio entre flujo y propiedades de flacidez, baja estabilidad de almacenaje.

40 Existe la necesidad de proporcionar una composición de revestimiento apropiada para aplicaciones de revestimiento de bobinas que solucione los inconvenientes de toxicidad que presenta el TGIC y las desventajas que presentan las alternativas del TGIC, y que se pueda curar en un tiempo reducido.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para revestir bobinas que comprende las etapas

45 a. aplicar una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende

(A) del 40 al 99 % en peso de al menos una resina de poliéster con funcionalidad carboxílica saturada que tiene un valor de ácido dentro del intervalo de 15 a 60,

(B) del 1 al 60 % en peso de al menos un éster de glicidilo y/o éter de glicidilo seleccionado entre el grupo que consiste en trimelitato de triglicidilo (TML) y tereftalato de diglicidilo (DGT), y

50 (C) del 0,01 al 40 % en peso de al menos un aditivo de revestimiento, pigmento y/o carga, basándose el % en peso en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo.

sobre un sustrato por medio de una técnica de revestimiento de bobinas a una velocidad de revestimiento de 5 a 50 m/min o > 50 m/min y

b. curar la composición de revestimiento en forma de polvo aplicada.

5 A pesar de la sustitución del TGIC, la composición de revestimiento en forma de polvo de la presente invención es una composición de revestimiento que tiene una buena estabilidad de almacenaje y que proporciona revestimientos con buenas propiedades de revestimiento, en particular, elevada durabilidad exterior y flexibilidad estable. De manera sorprendente, se pueden evitar las desventajas provocadas por los sustitutivos del TGIC conocidos tales como agujeros y formación de gases del revestimiento. La composición de la invención cumple los requisitos de salud y clasificación de seguridad de Europa, por ejemplo, no está clasificada como "tóxica" de acuerdo con la
10 Reglamentación Europea sobre Sustancias Químicas, en particular R46 (la frase de R46: puede causar alteraciones genéticas hereditarias).

15 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención son especialmente apropiadas para la tecnología de revestimiento de bobinas, es decir, para aplicaciones de revestimiento también a velocidad elevada, por ejemplo a velocidades de revestimiento > 50 m/min, lo que proporciona revestimientos con elevada flexibilidad durante la pos-conformación.

Descripción detallada de la invención

20 Las características y ventajas de la presente invención las comprenderá mejor el experto en la materia a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada. También se apreciará que se pueden proporcionar determinadas características de la invención que, por motivos de claridad, se han descrito anteriormente y se describen a continuación en el contexto de realizaciones separadas, en combinación con una realización individual. Por el contrario, también se pueden proporcionar varias características de la invención que, por motivos de brevedad, se describen en el contexto de una realización individual, por separado o en cualquier subcombinación. Además, las referencias en singular también pueden incluir el plural (por ejemplo, "un" y "uno" se pueden referir a uno o uno o más) a menos que el contexto afirme lo contrario de manera específica.

25 Se pueden usar las variaciones ligeras anteriores y siguientes de los intervalos comentados de valores numéricos para lograr sustancialmente los mismos resultados dentro de los intervalos. También, se pretende que la descripción de estos intervalos sea como un intervalo continuo que incluye cada valor entre los valores mínimo y máximo.

Las resinas de poliéster apropiadas como componente A) son resinas de poliéster con funcionalidad carboxílica saturadas. Tienen un valor de ácido dentro del intervalo de 15 a 60.

30 El valor de ácido se define como el número de mg de hidróxido de potasio (KOH) que se requieren para neutralizar los grupos carboxílicos de 1 g de la resina.

35 Se pueden producir los poliésteres de manera convencional haciendo reaccionar uno o más ácidos di- o policarboxílicos cicloalifáticos, alifáticos o aromáticos, y sus anhídridos y/o ésteres con polialcoholes, como se describe, por ejemplo, en D.A. Bates, The Science of Powder Coatings, volúmenes 1&2, Gardiner House, Londres, 1980, y como resulta conocido por parte de la persona experta en la materia.

Los ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) apropiados, y sus anhídridos y/o ésteres incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido acrílico y su forma de anhídrido o sus mezclas. Son ejemplos de alcoholes apropiados alcohol bencílico, butanodiol, hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, pentaeritritol, neopentil glicol, propilenglicol y sus mezclas.

40 Los poliésteres que contienen un grupo carboxilo saturado se pueden usar junto con pequeñas cantidades de poliésteres que contienen un grupo hidroxilo, por ejemplo del 0 al 10 % en peso de poliésteres que contienen un grupo hidroxilo que tienen un valor de hidroxilo de, por ejemplo, 10 a 200.

Se prefiere el uso de poliésteres con funcionalidad de carboxilo saturados sin adición alguna de poliésteres que contienen un grupo hidroxilo.

45 Las resinas de poliéster pueden tener una temperatura de transición vítrea T_g dentro del intervalo de, por ejemplo, 35 a 80 °C, preferentemente de 50 a 75 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). El peso molecular numérico medio M_n de las resinas se encuentra dentro del intervalo de, por ejemplo, 2000 a 10000, determinado a partir de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando un patrón de poliestireno.

50 También se pueden usar resinas de poliéster con funcionalidad carboxílica saturadas cristalinas y/o semicristalinas que tienen una T_m (temperatura de fusión) dentro del intervalo de por ejemplo, 50 a 150 °C, determinado por medio de DSC.

Los poliésteres de la invención también pueden ser poliésteres parcialmente susceptibles de auto-reticulación que contienen grupos funcionales conocidos por el experto en la materia.

El componente B) de la presente invención se usa como endurecedor del Componente A). Se pueden usar los ésteres de glicidilo y/o los éteres de glicidilo como componente B) seleccionados entre el grupo que consiste en TML y DGT. Se prefiere el uso de TML y DGT en forma de sólido.

5 Se pueden usar poli(éteres de glicidilo) basados en resinas epoxi alifáticas, aromáticas y/o cicloalifáticas que son conocidos en el área de revestimiento en forma de polvo.

Se pueden usar los endurecedores de la invención junto con pequeñas cantidades de otros endurecedores apropiados conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, poliisocianatos en forma de bloques tales como, diisocianatos alifáticos, por ejemplo, en las cantidades dentro del intervalo del 0 al 10 % en peso.

10 Preferentemente, el contenido de la resina de poliéster (A) puede estar dentro del intervalo, por ejemplo, entre el 40 % en peso y el 95 % en peso, en particular dentro del intervalo del 50 % en peso al 90 % en peso.

Preferentemente, el contenido del endurecedor (B) puede estar dentro del intervalo, por ejemplo, entre el 2 % en peso y el 30 % en peso, en particular dentro del intervalo del 3 al 20 % en peso.

15 La composición de revestimiento en forma de polvo puede contener como componentes adicionales los constituyentes convencionales de la tecnología de revestimiento en forma de polvo, tales como, aditivos, pigmentos y/o cargas tal como resulta conocido por una persona experta en la materia.

Los aditivos son, por ejemplo, sustancias auxiliares de desgasificación, agentes de control de flujo, agentes de aplanado, agentes para conferir textura, cargas (expansores), catalizadores, secantes, anti-oxidantes, anti-UV, sustancias auxiliares de carga tribostáticas o corona-electrostáticas. También se pueden añadir compuestos que tienen actividad antimicrobiana a las composiciones de revestimiento en forma de polvo.

20 De manera adicional, se puede acelerar la reacción de reticulación por la presencia de catalizadores conocidos por la reticulación térmica en la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención. Por ejemplo, dichos catalizadores son sales de estaño, fosfuros, aminas, sales de amonio, amidinas cíclicas, sales de fosfonio, alquil o arilimidazolininas y amidas. Se pueden usar, por ejemplo, en cantidades del 0,02 al 3 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo.

25 La composición de revestimiento en forma de polvo puede contener cargas (expansores) y/o pigmentos transparentes, que imparten un efecto especial y/o que imparten color. Los pigmentos apropiados que imparten color son cualesquiera pigmentos de revestimiento convencionales de naturaleza orgánica o inorgánica cuya estabilidad térmica es considerada suficiente para soportar el curado de la composición de revestimiento en forma de polvo de la invención. Son ejemplos de pigmentos inorgánicos u orgánicos que imparten color dióxido de titanio, dióxido de titanio micronizado, negro de humo, azopigmentos y pigmentos de ftalocianina. Son ejemplos de pigmentos que imparten un efecto especial pigmentos de metal, por ejemplo, preparados a partir de aluminio, cobre y otros metales, pigmentos de interferencia, tales como, pigmentos de metal revestidos con óxido de metal y mica revestida. Son ejemplos de expansores que se pueden usar dióxido de silicio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y dolomita micronizada.

35 Los constituyentes se usan en cantidades convencionales conocidas por la persona experta en la materia, por ejemplo, basándose en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo, haciendo referencia a los pigmentos y/o cargas en cantidades del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 35 % en peso, haciendo referencia a los aditivos en cantidades del 0,01 al 5 %, preferentemente del 1 al 3 % en peso.

40 Se puede preparar la composición de revestimiento en forma de polvo por medio de técnicas convencionales de fabricación usadas en la industria de revestimiento en forma de polvo, tales como, procedimientos de extrusión y/o molienda.

45 Por ejemplo, los ingredientes usados en la composición de revestimiento en forma de polvo, se pueden mezclar juntos y la mezcla se extruye. En la extrusora, se funde la mezcla y se homogeneiza, garantizando una dispersión de pigmentos por medio del efecto de cizalladura. Posteriormente, se enfría el material extruido sobre rodillos de enfriamiento, se rompe y posteriormente se muele hasta obtener un polvo fino, que se puede clasificar hasta obtener el tamaño de grano deseado, por ejemplo, hasta un tamaño medio de partícula de 20 a 200 μm , preferentemente de 20 a 50 μm .

50 También se puede preparar la composición de revestimiento en forma de polvo por medio de pulverización a partir de disoluciones super-críticas, procedimientos de "dispersión no acuosa" NAD o procedimientos de atomización por medio de ondas ultrasónicas estacionarias.

55 Además, se pueden procesar los componentes específicos de la composición de acuerdo con la invención, por ejemplo, aditivos, pigmentos, cargas con las partículas de revestimiento terminadas en forma de polvo tras la extrusión y molienda por medio de un procedimiento de "unión" usando fusión de impacto. Para este fin, se pueden mezclar los componentes específicos con las partículas de revestimiento en forma de polvo. Durante la mezcla, se tratan las partículas individuales de revestimiento en forma de polvo para suavizar su superficie de manera que los

5 componentes de adhieran a las mismas y se unan de manera homogénea a la superficie de las partículas de revestimiento en forma de polvo. El suavizado de la superficie de las partículas en forma de polvo se puede llevar a cabo por medio de tratamiento térmico de las partículas hasta una temperatura, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea Tg de la composición, en un intervalo de, por ejemplo, 50 a 60 °C. Tras enfriar la mezcla el tamaño de partícula deseado de las partículas resultantes puede proceder de un procedimiento de tamizado.

Se puede aplicar la composición de revestimiento en forma de polvo de la presente invención por medio, por ejemplo, de pulverización electrostática, pulverización térmica o de llama, o procedimientos de revestimiento de lecho fluidizado, todos ellos conocidos por los expertos en la materia.

10 La composición de revestimiento en forma de polvo de la invención es especialmente apropiada para la técnica de revestimiento de bobinas a velocidades de revestimiento de 5 a 50 m/min, también para el revestimiento a velocidad elevada, a velocidades de revestimiento de > 50 m/min.

15 Técnicas de revestimiento de bobinas tales como la tecnología de nube generada por medio de una tecnología de cepillado rotatorio y cepillado electrostático (EMB) así como otras técnicas de aplicación conocidas tales como pistolas de pulverización de corona o tribostáticas o proyectores de campana rotatorios son ejemplos para la aplicación por medio de un procedimiento de revestimiento de bobinas conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, se pueden disponer chapas o bandas de metal sobre una cinta horizontal durante el revestimiento de bobinas.

20 Se pueden aplicar las composiciones de revestimiento sobre, por ejemplo, sustratos metálicos, sustratos no metálicos, tales como, papel, madera, plásticos, vidrio y materiales cerámicos, como un sistema de un revestimiento o una capa de revestimiento de una estructura de película de multi-capa. En determinadas aplicaciones, se puede pre-tratar el sustrato a revestir antes de la aplicación de la composición en forma de polvo, y posteriormente se puede calentar o no tras la aplicación del polvo. Por ejemplo, de forma común, se usa gas para diversas etapas de calentamiento, pero también se conocen otros procedimientos, por ejemplo, microondas, procedimientos de calentamiento por conducción, radiación infrarroja (IR), radiación de infrarrojo próximo (NIR) e inducción eléctrica. 25 Los hornos de infrarrojos de gas catalíticos y los hornos de infrarrojos eléctricos se usan de forma común, frecuentemente acoplados con hornos de convección de gas.

30 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención se pueden aplicar directamente sobre la superficie del sustrato 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 pueden aplicar en forma de capa de revestimiento de un sistema de revestimiento de multi-capa basado en revestimientos líquidos o en forma de polvo, por ejemplo, basado en una capa de revestimiento transparente líquida o en forma de polvo aplicada sobre una capa de revestimiento de base que imparte un efecto especial y/o que imparte color o sobre un polvo de una capa pigmentado o revestimiento superior líquido o sobre un revestimiento anterior.

35 La capa de revestimiento en forma de polvo fundida y aplicada se puede curar por medio de energía térmica. Por ejemplo, la capa de revestimiento puede estar expuesta, por medio de calentamiento convectivo, de gas y/o radiante, por ejemplo irradiación de infrarrojo (IR) y/o irradiación de infrarrojo próximo (NIR), como se conoce en la técnica, a temperaturas de por ejemplo 100 °C a 300 °C, preferentemente de 180 °C a 280 °C (temperatura objetivo en cada caso).

40 Si se usa la composición de acuerdo con la invención junto con resinas insaturadas y, de manera opcional foto-iniciadores o con polvos que contienen resina insaturada, también se puede usar curado doble. El curado doble significa un procedimiento de curado de la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención en el que se puede curar la composición aplicada, por ejemplo, por un lado por medio de radiación de alta energía tal como, por ejemplo, radiación ultravioleta (UV) y por otro, procedimientos de curado térmico conocidos por una persona experta.

45 La presente invención se define adicionalmente en los siguientes Ejemplos. Debería entenderse que estos Ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ilustración.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

50 **Fabricación de una Composición de Revestimiento en Forma de Polvo y Aplicación**

Se prepara la composición de revestimiento en forma de polvo de la invención usando los siguientes ingredientes:

ES 2 418 847 T3

Composición 1	% en peso
URALAC P3485 (valor ácido de poliéster COOH 27)	81,7
Araldite PT 912 (mezcla de TML y DGT)	7,0
REAFREE ND 1750 (mezcla de poliéster COOH, valor ácido 27, y agente de flujo, en proporción 90/10)	6,6
DISPARLON PL 540 (agente de control de superficie basado en aceite de ricino modificado)	2,35
BEZOINE	0,45
IRGANOX 1010 (anti oxidante)	0,95
ACCELERATEUR DT 3126-2	0,95

Se mezclan los ingredientes de cada composición y se extruyen en una extrusora PR 46 (firma: Buss AG) a 120 °C. La formulación mezclada-fundida se enfría y se muele el material resultante hasta un valor de D50 de distribución de tamaño de partículas de 30 µm.

- 5 Se aplican las composiciones finas en forma de polvo a un chapa de metal de 0,8 mm usando la tecnología de revestimiento de bobinas a una velocidad de revestimiento de bobina de aproximadamente 40 m/min y se curan por medio de emisores eléctricos infrarrojos de onda media ajustados de manera que la temperatura de la superficie revestida aumente desde temperatura ambiente hasta 270 °C en 60 segundos (s), se mantiene a 270 °C durante 10 segundos y se enfría de forma rápida hasta temperatura ambiente. El tiempo total de calentamiento es de 70 segundos y el tiempo de enfriamiento es de 30 s por medio de aire de refrigeración. El espesor de película resultante es de 45 µm.

Ejemplo 2

Ensayo del Revestimiento

Tabla 1

Composición	Ensayo de Impacto de Propiedades Mecánicas	Flexibilidad (Pos-conformación) ECCA T7 1996	Gasificación (Agujeros, observación visual)
1	más de un 90 % de retención de brillo	mezclas O-T sin fisuras	no

- 15 Los resultados muestran muy buenas propiedades mecánicas y elevada flexibilidad sin formación de gases o fisuración alguna.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para revestir bobinas que comprende las etapas de
 - a. aplicar una composición de revestimiento en forma de polvo que comprende
 - (A) del 40 al 99 % en peso de al menos una resina de poliéster con funcionalidad carboxílica saturada que tiene un valor de ácido dentro del intervalo de 15 a 60,
 - (B) del 1 al 60 % en peso de al menos un éster de glicidilo y/o éter de glicidilo seleccionado entre el grupo que consiste en trimelitato de triglicidilo (TML) y tereftalato de diglicidilo (DGT), y
 - (C) del 0,01 al 40 % en peso de al menos un aditivo de revestimiento, pigmento y/o carga,basándose el % en peso en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo, sobre un sustrato por medio de una técnica de revestimiento de bobinas a una velocidad de revestimiento de 5 a 50 m/min o > 50 m/min y
 - b. curar la composición de revestimiento en forma de polvo aplicada.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la velocidad de revestimiento es > 50 m/min.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, en el que las resinas de poliéster con funcionalidad carboxílica saturadas tienen un peso molecular numérico medio Mn dentro del intervalo de 2.000 a 10.000, determinado a partir de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando un patrón de poliestireno.
4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que las resinas de poliéster con funcionalidad carboxílica saturadas tienen una temperatura de transición vítrea Tg dentro del intervalo de 35 a 80 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).
5. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido del componente A) se encuentra dentro del intervalo del 40 % en peso al 95 % en peso.
6. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido del componente B) se encuentra dentro del intervalo entre el 2 % en peso y el 30 % en peso.