



### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 445 946

(51) Int. CI.:

B05D 3/10 (2006.01) C08K 3/20 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01) C09D 175/04 C08G 18/38 C08K 9/12 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 12.08.2004 E 04764132 (9) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.12.2013 EP 1654331
- (54) Título: Pintura que comprende una fase líquida y una fase de polvo activo
- (30) Prioridad:

14.08.2003 EP 03077574

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 06.03.2014

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)**VELPERWEG 76** 6824 BM ARNHEM, NL

(72) Inventor/es:

STAPPERS, FRANCISCUS HUBERTUS MARIA

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

### **DESCRIPCIÓN**

Pintura que comprende una fase líquida y una fase de polvo activo

5

30

35

50

55

La invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende una primera fase líquida que comprende uno o más componentes ligantes de polímero con grupos funcionales capaces de reticular, y una segunda fase separada que es un material en polvo seco, espolvoreable que comprende uno o más compuestos capaces de activar la reticulación de los componentes ligantes en la fase líquida después de que la primera y la segunda fases se exponen la una a la otra. La invención también se refiere a un método para la aplicación de tal composición de revestimiento.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5.348.763 describe una pintura de señalización vial que comprende un ligante polimérico que se cura al espolvorear gránulos que contienen peróxido sobre la pintura húmeda. El Documento de Patente de número EP-A 0.389.060 describe un polvo que comprende peróxido de dibenzoilo usado para curar una capa de pintura fresca a base de ligantes acrílicos. Los peróxidos son perjudiciales para la salud y para el medio ambiente y, por ejemplo, no se pueden espolvorear con las manos desnudas. Por otra parte, los peróxidos sólo inician la polimerización por radicales y de este modo están limitados a tipos específicos de ligantes. El oxígeno en el aire puede causar la inhibición prematura de la polimerización por radicales, lo que resulta en una capa pegajosa con un bajo grado de curado.

El objeto de la invención es proporcionar un sistema de revestimiento que permita un equilibrio de aplicación fácil y segura por una parte y de curado rápido por la otra, y que resulte en una capa de revestimiento duradero.

El objeto de la invención se consigue con una composición de revestimiento que comprende uno o más ligantes de polímero que son reticulables por reacción polar y al menos un catalizador, con los ligantes de polímero reticulables comprendidos en una fase líquida y una fase en polvo seco espolvoreable separada que comprende un material soporte sólido y al menos parte del catalizador y/o de un precursor del catalizador cuyo precursor puede formar el catalizador en la reacción con un compuesto co-reactivo en la fase líquida después de que la fase líquida y la fase en polvo se exponen la una a la otra, en donde la fase en polvo comprende hasta un 8 % en peso de al menos la parte del catalizador y/o del precursor del catalizador. Las reacciones polares son reacciones sin radicales. No tiene lugar la formación de radicales.

Las reacciones polares tienen lugar entre nucleófilos y electrófilos e implican el intercambio de pares de electrones.

Tal reticulación no se puede inhibir por el oxígeno y se puede controlar más eficazmente que las reacciones de copolimerización por radicales. Además, puesto que la reticulación sólo tiene lugar después de la adición de la fase en polvo, se puede obtener una vida útil muy larga, de hasta aproximadamente 50 horas.

El Documento de Patente de número EP-A 1.054.046 describe un sistema de revestimiento de dos componentes en donde uno o ambos de los componentes comprenden un material de carga que puede tener un efecto acelerante. Ambos componentes son acuosos. No se describe el uso de una fase en polvo seco espolvoreable.

El catalizador en la fase en polvo puede, por ejemplo, incluir al menos un ácido de Lewis o una base de Lewis. Un ácido de Lewis se define como un compuesto capaz de aceptar un par de electrones donado por una base de Lewis. Ácidos de Lewis incluyen, pero no se limitan a, ácidos de Brönsted (que, a su vez, se definen como donantes de protones), mientras que las bases de Lewis incluyen, entre otras, las bases de Brönsted (definidas como aceptoras de protones). Complejos de metales o sales de metales adecuadas también pueden actuar como ácidos o bases de Lewis, respectivamente.

La primera fase líquida puede ser, por ejemplo, una composición de dos componentes o de múltiples componentes. Las composiciones de revestimiento de dos componentes son composiciones de revestimiento que comprenden dos o más compuestos reactivos que se envasan y almacenan por separado para evitar una reticulación prematura. Los componentes se mezclan justo antes de o durante la aplicación del revestimiento.

Tal sistema de dos componentes se puede basar, por ejemplo, en la química de la reticulación del isocianato, usando poliisocianatos para reticular compuestos que comprenden grupos funcionales con hidrógenos activos, tales como politioles o polioles.

Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, y aromáticos, con una funcionalidad promedia de isocianato de por ejemplo aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5. El poliisocianato puede ser por ejemplo un biuret, uretano, uretdiona o un derivado de isocianurato. Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de 1,2-butileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de 1,3-butileno, diisocianato de etilideno, diisocianato de butilideno , 4,4'-bis(isocianato de hexilo)metano, bis(2-isocianato-etilo) fumarato, 2,6-diisocianato de metilo caproato, diisocianato de 2,2,4-(2,2,4)-trimetil hexametileno, y diisocianatos de ácidos dímeros. Diisocianatos cicloalifáticos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,4-ciclopentano, 1,2-diisocianato, o diisocianato de metilciclohexileno. Diisocianatos aromáticos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de m-fenileno,

diisocianato de p-fenileno, y diisocianato de 4,4'-difenilo. También se pueden usar diisocianato de 4,4'-difenileno metano, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-toluideno o diisocianato de 1,4 xilileno. Diisocianatos aromáticos son por ejemplo diisocianato de dianisidina, diisocianato de 4,4'-difeniléter o diisocianato de clorodifenileno. Triisiocianatos adecuados son, por ejemplo, trifenil metano-4,4'-4"-triisocianato, 1,3,5-triisocianato de benceno, o 2,4,6-triisocianato de tolueno. También se pueden usar tetraisocianatos, tales como 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-difenil dimetilmetano. Otros agentes de reticulación de isocianato adecuados son, por ejemplo, isocianatos polimerizados, por ejemplo, dímeros del diisocianato de tolileno, trímeros y similares, o poliisocianatos que se derivan de un poliol, que incluyen por ejemplo glicoles tales como etilenglicol o propilenglicol; glicerol, trimetilol propano, hexano trioles, pentaeritritol o monoéteres, tales como dietilenglicol o tripropilenglicol. También son adecuados polioles de poliéter o polioles de poliéster, por ejemplo, prepolímeros terminados en isocianato, que son el producto de reacción de poliéteres con un exceso de poliisocianatos.

El poliol usado en la composición de revestimiento puede ser un poliol de poliéster, un poliol de poliáctilato, un poliol híbrido de poliéster/poliacrilato, un poliol de poliéter, un poliol de poliuretano, o cualquier otro polímero hidroxifuncional adecuado o mezcla de polímeros. Se prefieren polioles de poliacrilato y polioles de poliéster.

Los polioles tienen, como promedio, dos o más grupos hidroxi por molécula, preferiblemente tres o más. Preferiblemente, el poliol o la mezcla de polioles tienen un valor hidroxi de 30 a 300 mg de KOH/gramo de poliol, más preferiblemente entre 50 y 200 mg de KOH/gramo de poliol. Lo más preferiblemente, el valor hidroxi es entre 75 y 200 mg de KOH/gramo de poliol.

10

20

40

Polioles adecuados pueden, por ejemplo, tener un número de acidez por debajo de 75 mg de KOH/gramo de poliol, preferiblemente entre 5 y 50 mg de KOH/g.

Un poliéster hidroxi-funcional se puede preparar mediante la poliesterificación de ácidos policarboxílicos, sus anhídridos o dialquil ésteres con polialcoholes. Con el fin de lograr la funcionalidad hidroxi en el poliéster resultante, se debe usar un exceso del componente hidroxi. Dependiendo de la conversión de los grupos funcionales, se pueden preparar poliésteres con grupos hidroxi-funcionales así como con grupos ácido carboxílico-funcionales.

Monómeros u oligómeros hidroxi-funcionales adecuados para su uso en la síntesis del poliéster incluyen alcoholes dihídricos, o dioles, alcoholes trihídricos, o trioles, o alcoholes superiores. Dioles adecuados incluyen (ciclo)alcano dioles, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol. También se pueden usar éteres de glicol, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol o polibutilenglicol. Los productos de reacción de los dioles antes mencionados con ε-caprolactona también se pueden usar como dioles. Trioles o alcoholes superiores adecuados para la síntesis del poliéster son, por ejemplo glicerol, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, y sorbitol, y los productos de reacción de estos alcoholes con óxido de etileno y/o óxido de propileno o con ε-caprolactona. Como agentes de terminación de cadena se pueden usar monoalcoholes tales como etanol, y 1- y 2-propanol, etc.

35 Compuestos ácido-funcionales adecuados para la síntesis del poliéster incluyen ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos de los mismos tales como ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido dodecanodioico, y ácidos grasos diméricos hidrogenados.

Para obtener una excelente estabilidad hidrolítica, así como excelentes propiedades mecánicas se pueden seleccionar ácidos tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, y anhídrido hexahidroftálico. También se pueden usar ácidos carboxílicos de funcionalidad superior o anhídridos de los mismos, por ejemplo, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico. Opcionalmente, en la síntesis del poliéster se pueden usar ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexano-carboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, y ácidos grasos naturales y sintéticos.

Los polioles poliacrílicos se pueden hacer mediante polimerización por adición de compuestos insaturados 45 etilénicamente. Compuestos insaturados adecuados incluyen ésteres insaturados olefínicamente que comprenden al menos un di(ciclo)alquil éster del ácido maleico con 1 a 12, preferiblemente 1 a 8, y más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono en el radical (ciclo)alquilo, son ejemplos adecuados éster dimetílico del ácido maleico, éster dietílico del ácido maleico, éster di-n-butílico del ácido maleico, éster di-2-etilhexilo del ácido maleico, éster di-ndecilo del ácido maleico, éster di-n-dodecilo del ácido maleico, y diciclohexil éster del ácido maleico. Compuestos 50 insaturados adecuados adicionales son (ciclo)alquil ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con 1 a 18, preferiblemente 1 a 12, y más preferiblemente 1 a 9 átomos de carbono en el radical (ciclo)alquilo, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de nbutilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 3,3,5-tri-metiliciolnexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de 55 laurilo, y (met)acrilato de bencilo. También se pueden usar monómeros aromáticos insaturados olefínicamente, tales como estireno, (α)-metilestireno, y vinil tolueno.

Otros ejemplos de monómeros insaturados adecuados son los hidroxialquil ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con 2 a 6 átomos de carbono en el radical hidroxialquilo, y/o los productos de reacción de los mismos con ε-caprolactona, así como los productos de adición del ácido acrílico y/o metacrílico y compuestos monoepoxi, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y/o metacrilato de hidroxibutilo. También son adecuados los productos de reacción del ácido (met)acrílico con compuestos monoepoxi, que también se pueden convertir en grupos OH. Ejemplos de monoepóxidos adecuados son Cardura E10<sup>®</sup> (Shell), 2-etilhexilglicidil éter, y glicidol (1,2-epoxi-3-propanol).

Ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente son otra clase de monómeros insaturados adecuados. Estos incluyen ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, y semi-ésteres del ácido maleico y/o fumárico con 1 a 18 átomos de carbono en el radical del alcohol.

10

40

45

50

Otros compuestos insaturados etilénicamente son, por ejemplo,  $\beta$ -olefinas tales como 1-octeno o 1-deceno; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, VeoVa $^{\$}$  9 y VeoVa $^{\$}$  10 (ambos disponibles de Shell), y otros compuestos vinílicos tales como N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama, y N-vinil carbazol.

- Ligantes híbridos de poliéster/poliacrilato se pueden preparar preparando un oligómero de poliéster usando ácidos insaturados etilénicamente, alcoholes insaturados, ácidos grasos insaturados o derivados de los mismos, tales como anhídridos o ésteres, en particular los ácidos grasos insaturados conjugados. La insaturación también se puede proporcionar por un monoisocianato insaturado, por ejemplo, dimetil-m-isopropenil bencil isocianato, después de la formación del polímero. También es posible preparar un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico, seguido por reacción con un monómero que contiene grupos oxirano tal como éter de glicidilo de alilo o metacrilato de glicidilo. Ejemplos de alcoholes insaturados son éter monoalilo glicerol, éter monoalilo trimetilol propano, éter monoalilo del ácido dimetilol propiónico y/o butanodiol propiónico. Ejemplos de ácidos insaturados incluyen ácido maleico, ácido mucónico, ácido crotónico, ácido citracónico, y ácido itacónico. Se da preferencia a un poliéster hidroxi-funcional parcialmente insaturado que contiene de 0.05 a 0.5 grupos insaturados etilénicamente por molécula.
- La resina híbrida de poliéster/poliacrilato se obtiene mediante la polimerización por adición de monómeros insaturados polimerizables radicalmente en presencia del poliéster hidroxi-funcional parcialmente insaturado descrito anteriormente en esta memoria. En este proceso, el polímero de adición está ligado a la resina de poliéster por medio de injerto en los grupos insaturados en el poliéster. Por el término "injerto" se entiende una reacción de polimerización por adición a un grado de más del 0 % (hasta un máximo del 100 %) de los monómeros polimerizables radicalmente sobre los enlaces insaturados en la resina de poliéster. Tanto el poliéster como las porciones acrílicas de la composición híbrida pueden comprender grupos sulfonato y/o carboxilato y grupos polialquilenóxido. Alternativamente, todos los grupos sulfonato y/o carboxilato y los grupos polialquilenóxido pueden estar presentes en el poliéster o en la parte acrílica de la composición híbrida.
- Alternativamente, o adicionalmente, la composición puede comprender uno o más tipos adicionales de polioles tales como polioles de poliuretano, polioles de poliéter o híbridos de los mismos.

Ejemplos de politioles adecuados para la reticulación por isocianatos son, por ejemplo, los politioles preparados al hacer reaccionar compuestos que contienen grupos hidroxi con ácidos que contienen grupos tiol, tales como ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido tio-salicílico, ácido mercaptosuccínico, ácido mercaptos son dioles, trioles, y tetraoles, tales como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodioles, y los correspondientes ciclohexano dimetanol, 1,1,1-trimetilol propano, 1,2,3-trimetilol propano, y pentaeritritol. Ejemplos de compuestos preparados según un método de este tipo incluyen tetraquis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, tetraquis(2-mercapto acetato) de pentaeritritol, tris(3-mercapto propionato) de trimetilol propano, y tris(2-mercapto acetato) de trimetilol propano y tetraquis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol.

Un ejemplo adicional de un compuesto preparado según un método de este tipo consiste en un núcleo de poliol hiper-ramificado basado en un poliol iniciador, por ejemplo, trimetilol propano, y ácido dimetilol propiónico. Este poliol se esterifica posteriormente con ácido 3-mercaptopropiónico y ácido isononanoico. Estos métodos se describen en la solicitud de Patente Europea de número EP-A 0.448.224 y en la solicitud de Patente Internacional de número WO 93/17060.

Otras síntesis para preparar compuestos que comprenden al menos dos grupos tiol-funcionales implican:

- la reacción de un haluro de alquilo o arilo con NaHS para introducir un grupo tiol colgante en los compuestos alquilo y arilo, respectivamente;
- 55 la reacción de un reactivo de Grignard con azufre para introducir un grupo tiol colgante en la estructura;
  - la reacción de un polimercaptano con una poliolefina según una reacción de adición de Michael, una reacción nucleófila, una reacción electrófila o una reacción por radicales;

- la reacción de un poliisocianato con un alcohol tiol-funcional, y
- la reducción de los disulfuros.

20

25

30

35

40

45

50

El compuesto que comprende al menos un grupo tiol-funcional y un grupo hidroxi-funcional puede, por ejemplo, tener una estructura según la siguiente fórmula:  $T[(C_3H_6O)_nCH_2CHOHCH_2SH]_3$ , con T siendo un triol tal como trimetilol propano o glicerol. Un ejemplo de tal compuesto está comercialmente disponible de Henkel bajo la marca comercial Henkel Capcure<sup>®</sup> 3/800.

Alternativamente, el compuesto isocianato-reactivo que comprende al menos un grupo tiol es una resina que tiene una resina de poliéter, resina de poliuretano, resina de poliacrilato, o resina de poliéter como su estructura base. Estos compuestos isocianato-reactivos entonces también pueden comprender grupos hidroxi.

El compuesto isocianato-reactivo que comprende al menos un grupo tiol puede ser un poliéster preparado a partir de (a) al menos un ácido policarboxílico o derivados reactivos del mismo, (b) al menos un poliol, y (c) al menos un ácido carboxílico tiol-funcional. Los poliésteres poseen preferiblemente una estructura ramificada. Los poliésteres ramificados se obtienen convencionalmente por condensación de ácidos policarboxílicos o derivados reactivos de los mismos, tales como los correspondientes anhídridos o ésteres de alquilo inferior, con polialcoholes, cuando al menos uno de los reactivos tiene una funcionalidad de al menos 3.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados o derivados reactivos de los mismos son ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido metil hexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-tercbutil isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenil succínico, succinato de dimetilo, ácido glutárico, ácido adípico, adipato de dimetilo, ácido azelaico, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de polioles adecuados incluyen trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, ciclohexano-1,4-dimetilol, el monoéster del neopentilglicol y del ácido hidroxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentanodiol, 3-metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiónico, pentaeritritol, di-trimetilol propano, dipentaeritritol, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ácidos orgánicos tiol-funcionales adecuados incluyen ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido tio-salicílico, ácido mercaptosuccínico, ácido mercaptosacético, cisteína, y mezclas de los mismos

Opcionalmente, en la preparación de los poliésteres se pueden usar ácidos monocarboxílicos y monoalcoholes. Preferiblemente, se usan ácidos monocarboxílicos  $C_4$ - $C_{18}$  y monoalcoholes  $C_6$ - $C_{18}$ . Ejemplos de los ácidos monocarboxílicos  $C_4$ - $C_{18}$  incluyen ácido piválico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isonosesteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido benzoico, ácido 4-tercbutil benzoico, y mezclas de los mismos. Ejemplos de los monoalcoholes  $C_6$ - $C_{18}$  incluyen ciclohexanol, 2-etilhexanol, alcohol estearílico, y 4-tercbutil ciclohexanol.

También se pueden obtener buenos resultados con una dispersión acuosa de poliuretano tiol-funcional que se obtiene preparando primero un poliuretano isocianato-funcional a partir de dioles, diisocianatos, y bloques constituyentes que contienen grupos que facilitan la estabilización de la resina en una dispersión acuosa, seguido por reacción del poliuretano isocianato-funcional con un tiol polifuncional en una reacción de adición catalizada por base, seguido por dispersión en agua.

El compuesto isocianato-reactivo que comprende al menos un grupo tiol puede ser un poliacrilato tiol-funcional. Tal poliacrilato se deriva de monómeros acrílicos hidroxi-funcionales, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, otros monómeros acrílicos tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, opcionalmente en combinación con un derivado de vinilo tal como estireno, y similares, o mezclas de los mismos, en donde los términos (met)acrilato y ácido (met)acrílico se refieren a metacrilato y acrilato, así como a ácido metacrílico y a ácido acrílico, respectivamente. El grupo tiol se introduce mediante el producto de reacción del dimetil-m-isopropenil bencil isocianato y del mercaptoetanol. Alternativamente, se introduce metacrilato de glicidilo en el polímero para preparar un poliacrilato epoxi-funcional. A continuación, los grupos epoxi se hacen reaccionar con ácidos orgánicos tiol-funcionales adecuados tales como los que se mencionaron anteriormente. El poliacrilato se prepara mediante métodos convencionales, por ejemplo mediante la lenta adición de monómeros apropiados a una disolución de un iniciador de polimerización apropiado, tal como un iniciador azo o peroxi.

También se pueden incluir en las composiciones de revestimiento de la invención diluyentes di-, tri- o superior tiolfuncionales, tales como etano ditiol o bis-beta-mercapto-etil sulfuro. Se da preferencia al uso de compuestos tiol-

funcionales de alto peso molecular, que se pueden obtener mediante reacción de un compuesto politiol-funcional con un poliisocianato.

Preferiblemente, el compuesto isocianato-reactivo que comprende al menos un grupo tiol se deriva de un compuesto de poliéster. Ejemplos del mismo incluyen el producto de reacción anteriormente mencionado de compuestos que contienen grupos hidroxilo con ácidos que contienen grupos tiol y el poliéster anteriormente mencionado preparado a partir de (a) al menos un ácido policarboxílico o derivados reactivos del mismo, (b) al menos un poliol, y (c) al menos un ácido carboxílico tiol-funcional. El compuesto tiol-funcional más preferido es tetraquis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol.

5

25

30

35

40

45

50

55

Catalizadores adecuados para la reticulación tiol/isocianato son, por ejemplo bases de Lewis que comprenden al 10 menos un compuesto orgánico que comprende un ion de un metal de los Grupos 3 a 13 de la Tabla Periódica. Los compuestos orgánicos de metal comprenden complejos y/o sales de metal de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos son grupos con 2 a 40 átomos de carbono, que comprenden opcionalmente átomos tales como O, N, y S. Las sales de metal pueden comprender aniones carboxilato. Ejemplos de los mismos incluyen propionato, butirato, pentanoato, 2-etil hexanoato, naftenato, oxalato, malonato, succinato, glutamato, y adipato. Los 15 complejos de metal comprenden ligandos seleccionados del grupo de beta-dicetonas, alquil acetoacetatos, alcoholatos, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de los mismos incluyen acetil acetona (2,4-pentanodiona), 2,4-heptanodiona, 6-metil-2,4-heptadione, 2,4-octanodiona, propóxido, isopropóxido, y butóxido. Ejemplos de metales incluyen aluminio, titanio, circonio, y hafnio. Ejemplos de complejos de metal incluyen aluminio complejado con 2,4-pentanodiona (K-KAT® XC5218 de King Industries), triacetil-acetonato de aluminio, tetraacetil-acetonato de circonio, tetrabutóxido de circonio (Tyzor<sup>®</sup> NBZ de DuPont), tetrabutóxido de titanio (Tyzor<sup>®</sup> TBT de DuPont), circonio 20 complejado con 6-metil-2,4-heptadiona, K-KAT® XC6212 de King Industries, triisopropóxido de aluminio, y diisopropóxido bis-2,4(pentadionato) de titanio (Tyzor® AA de DuPont). Estos catalizadores se pueden usar en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso sobre material curable sólido, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso.

La reticulación de los compuestos reactivos en la composición de pintura se puede basar alternativamente en la adición de Michael. En tal sistema, un componente ligante insaturado, por ejemplo, un polímero acriloilo-funcional, se hace reaccionar con un compuesto que comprende grupos C-H ácidos. El polímero insaturado puede comprender al menos una funcionalidad aceptora de electrones unida a un átomo de carbono del enlace insaturado. En el compuesto que comprende dos o más grupos insaturados olefínicamente, los grupos insaturados comprenden al menos un grupo funcional aceptor de electrones unido a un átomo de carbono del grupo insaturado. El enlace insaturado puede ser un doble o un triple enlace. El grupo o grupos aceptores de electrones pueden comprender carbonilo, carboxilo, éster, nitrilo, cianuro, acrilamida o funcionalidad alcoxi. Opcionalmente pueden estar presentes grupos no aceptores de electrones, tales como hidrógeno o alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, ciclo-alquinilo, arilo o combinaciones de los mismos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con diversas funcionalidades, tales como grupos hidroxi. El componente ligante insaturado se puede derivar a partir de un ácido carboxílico insaturado con 2 a 10, preferiblemente 3 a 6, átomos de carbono. El ácido carboxílico puede ser mono- o poliinsaturado y puede ser un ácido monocarboxílico o policarboxílico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido cinámico, ácido citracónico o su anhídrido, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido propargílico, ácido deshidro-levulínico, y ácido itacónico o su anhídrido. Se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o su anhídrido. Un ejemplo adecuado de un compuesto que comprende un grupo éster acrílico es triacrilato de trimetilol propano. También son adecuados los poliésteres del maleato de dietilo con dioles, tales como 1,5-pentanodiol, 1,3-propanodiol y/o 2-butil-2-etil propanodiol, o el producto de reacción de un compuesto epoxi-funcional, tal como Cardura<sup>®</sup> E10 (un compuesto epoxi alifático disponible de Shell Chemical Company), el trímero del diisocianato de isoforona, por ejemplo, Vestanat<sup>®</sup> T1890 E, disponible de Hüls, y monomaleato de isobutilo. Otros ejemplos adecuados son el producto de reacción del anhídrido maleico y del dipentaeritritol, o el producto de reacción del anhídrido maleico, del diisocianato de isoforona, y del butanol. Alternativamente, el componente ligante insaturado se puede derivar de una cetona insaturada, tal como divinil cetona o dibenzal acetona. También son adecuados nitrilos insaturados, por ejemplo los mononitrilo-monoésteres del ácido maleico de alcoholes polihídricos, como son los alquiliden ésteres del ácido malónico o los ésteres del ácido cianoacrílico.

Compuestos que comprenden un grupo C-H ácido incluyen, por ejemplo, malonatos acetoacetatos, beta-dicetonas, beta-ceto ésteres, beta-ceto nitrilos o compuestos nitro.

Catalizadores adecuados para adiciones de Michael incluyen bases de Lewis con un pKa de 12 o superior, tales como compuestos de amonio cuaternario, hidróxido de trimetil bencil amonio, tetrametil guanidina, diazo-biciclo-undeceno, y diazo-biciclo-noneno.

Alternativamente, se puede hacer uso de una química de reticulación bastante similar a la adición de Michael, pero usando grupos tiol para proporcionar el hidrógeno activo. Tales sistemas tio-Michael se describen, por ejemplo, en el documento de patente de número EP-A 0.160.824 y en el documento de patente de número WO 00/64959. Los politioles descritos anteriormente para la reticulación basada en isocianato son también adecuados para su uso en estos sistemas tio-Michael. De manera similar, los compuestos poliinsaturados descritos anteriormente para la reticulación basada en la adición de Michael clásica también son adecuados para su uso en sistemas tio-Michael.

Catalizadores adecuados para la reticulación tio-Michael incluyen las bases de Lewis que se describen anteriormente para la reticulación basada en la adición de Michael. Alternativamente, también se pueden usar bases más débiles, tales como aminas primarias o secundarias, aldiminas, cetiminas, enaminas, oxazolidinas o mezclas de las mismas. Ejemplos de aminas primarias que son adecuadas como un catalizador son isoforona diamina y butil amina. Una amina secundaria adecuada es, por ejemplo, di-octil amina. Ejemplos son las aldiminas de isoforona diamina con n-nonil aldehído, n-octil aldehído, 2-etilhexil aldehído, isobutiraldehído; aldiminas monofuncionales tales como n-octil- o n-nonil amina con octil aldehído, nonil aldehído o 2-etilhexil aldehído; o los productos de condensación de grupos amino primarios con acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído, octil aldehído o nonil aldehído. Cetiminas adecuadas son, por ejemplo triamino nonano-tris etilamil cetimina o los productos de condensación de grupos amino primarios con, por ejemplo, acetona, metiletil cetona, metilesobutil cetona, metilisoamil cetona, etilamil cetona, o ciclohexanona. El uso de oxazolidinas, enaminas o mezclas de las mismas como un catalizador da lugar a una composición curable por humedad. La reacción se inicia lentamente cuando el compuesto que comprende el grupo oxazolidina o enamina se añade a la mezcla. Después del contacto con la humedad. la oxazolidina o enamina se convierte por hidrólisis en una amina primaria o secundaria. Como resultado de la presencia de las aminas primarias o secundarias, la reacción se acelera gradualmente. Un ejemplo de una enamina adecuada es 1-pirrolidino-1-ciclohexeno. Una amina terciaria adecuada es dimetiletanolamina.

5

10

15

20

Un sistema de reticulación posible adicional para una composición de revestimiento según la invención es uno basado en la reticulación de compuestos epoxi-funcionales con compuestos epoxi-reactivos, tales como ligantes con grupos ácido carboxílico, poliaminas y/o politioles. Poliepoxis adecuados son, por ejemplo Epikote<sup>®</sup> 235, 255, 1001, 1004, o 1009, todos disponibles de Shell. Los politioles enumerados anteriormente para los sistemas de curado NCO-tiol también son adecuados para sistemas basados en el curado epoxi-tiol. Un catalizador adecuado para el curado epoxi-tiol o epoxi-amina es, por ejemplo, 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano. Ejemplos adecuados de catalizadores para el curado epoxi-ácido son, por ejemplo, yoduro de tetraalquilamonio, bromuro de tetraalquilamonio, y 2-etil hexanoato de cromo III.

La fase líquida puede ser base agua o base disolvente, pero en particular para los casos en los que la pintura no necesita ser pulverizada, la composición puede estar exenta de disolventes.

La fase líquida puede contener además los aditivos usuales, tales como materiales de carga, pigmentos, aditivos de flujo, modificadores de la reología, agentes antiespumantes, absorbentes de UV, u otros aditivos. Se pueden añadir perlas de vidrio, por ejemplo, si la composición se usa como una pintura para la señalización vial.

La segunda fase de la composición de revestimiento según la presente invención es un material en polvo adecuado para catalizar el curado de la fase líquida. El material en polvo puede comprender, por ejemplo un compuesto capaz de la formación *in situ* de una base cuando se mezcla en la fase líquida. Para este fin, la fase líquida puede comprender por ejemplo un compuesto de fosfina, mientras que la fase en polvo puede comprender uno o más compuestos con un grupo olefina-funcional deficiente en electrones, o al revés si así se desea. Cuando el compuesto de fosfina se expone al compuesto de olefina, se forma un complejo básico que a su vez cataliza la reacción de reticulación. Un compuesto de fosfina adecuado es, por ejemplo, trifenil fosfina. Olefinas deficientes en electrones adecuadas son, por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, y malein-imidas.

Alternativamente, el material en polvo puede comprender uno o más compuestos que son básicos por sí mismos, tales como los compuestos amino-funcionales mencionados anteriormente.

- 40 El material en polvo puede comprender un material de soporte, tal como un silicato, que soporta los compuestos catalizadores. Portadores de silicato adecuados son, por ejemplo, arena, perlas de vidrio, tierra de diatomeas, y zeolitas. Portadores no silicatos adecuados son, por ejemplo, sulfato de bario, creta, pigmentos orgánicos o pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio. Los compuestos activadores se pueden adsorber sobre la superficie de las partículas del material de soporte.
- Si se usa la arena como un material de soporte, se puede aumentar la rugosidad de la capa de pintura después del curado usando un tamaño promedio mayor de partícula. Esto se puede combinar con el uso de grados más finos de arena con un tamaño promedio más pequeño de partícula para llenar el espacio intermedio entre las partículas más grandes y aumentar la superficie específica a la que el compuesto catalizador puede unirse. En una realización adecuada, el polvo comprende una mezcla de arena con un tamaño promedio de partícula por encima de 200 micrómetros y una arena fina con un tamaño promedio de partícula por debajo de 100 micrómetros. En un ejemplo más específico de una realización adecuada, el polvo comprende más de aproximadamente 60 % en peso de arena con un tamaño promedio de partícula entre 300-800 micrómetros, 15-30 % en peso de arena de cuarzo con un tamaño promedio de partícula de 20-90 micrómetros, y una arena de cuarzo de grado fino con un tamaño promedio de partícula por debajo de 10 micrómetros, preferiblemente aproximadamente 3 micrómetros.
- 55 El material en polvo puede comprender, por ejemplo, hasta aproximadamente 8 % en peso del compuesto catalizador, aunque en casos particulares puede ser suficiente hasta aproximadamente 5 % en peso, o hasta aproximadamente 3 % en peso.

En lugar de usar un material de soporte en polvo, se puede usar un compuesto activador, que es en sí mismo un material en polvo sólido. Ejemplos adecuados son óxido de zinc, óxido de calcio, carbonato de calcio o circonia tratada dióxido de titanio, tal como Tioxide<sup>®</sup> TR92, disponible de Huntsman.

- La invención también se refiere a un método de aplicar una composición de revestimiento curable por la química de reticulación basada en el intercambio de pares de electrones, en donde después de la aplicación de una capa de la composición de revestimiento sobre un sustrato, se espolvorea un material en polvo que comprende uno o más compuestos activadores de la reticulación sobre la capa húmeda. El material en polvo se puede espolvorear sobre la capa de pintura a mano. El material en polvo superfluo se puede barrer. Si así se desea, se pueden usar chorros p sopladores de arena.
- Si el espesor de la capa de revestimiento recién aplicada es menor que el tamaño de partícula de al menos una parte del material en polvo, las partículas de polvo sobresaldrán de la capa de pintura fresca. Entonces se puede aplicar una segunda capa de revestimiento después de espolvorear el material en polvo sobre la primera capa de revestimiento. Dado que las partículas espolvoreadas sobre la primera capa sobresaldrán en la segunda capa aplicada, el compuesto catalizador también activará el curado en la segunda capa.
- El método según la presente invención es particularmente adecuado para la aplicación de revestimientos de pavimentos con superficies rugosas, tales como acceso de balcones, pavimentos de acceso a cubiertas, pinturas de señalización vial, o revestimientos para superficies de desgaste, por ejemplo, pavimentos de garaje o pavimentos de garajes para estacionamiento.
- La invención se describe e ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos, todas las cantidades están dadas en porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1

25

30

40

45

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol (PET-3-MP, disponible de Bruno Bock), 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure® R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk® A525), aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk® 307), y 1 % en peso de trifenil fosfina (disponible de Rhodia) en xileno (relación 1:2). El segundo componente comprendía un poliisocianato (Tolonate® HDT LV, disponible de Rhodia).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación con un rodillo, se espolvoreó un material en polvo sobre la capa de pintura aplicada. El polvo comprendía: 6 partes de arena con un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,3-0,8 mm, 2 partes de una arena de cuarzo de grado grueso con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 50 micrómetros, y una arena de cuarzo de grano fino con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 3 micrómetros. Además, el material en polvo comprendía 2 % en peso de un acrilato (Actilane<sup>®</sup> 411, disponible de Akcros). Una parte sustancial de las partículas sobresalían de la capa de pintura.

35 El curado se completó en 10 minutos. Se retiró el exceso de arena y se aplicó una segunda capa de pintura en la parte superior de la capa curada con un rodillo. El curado de la segunda capa se produjo en 30 minutos.

#### Ejemplo 2

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk® A525), aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk® 307), y 10 % en peso de dióxido de titanio (Tipure® R902-38). El segundo componente comprendía un poliisocianato (Tolonate® HDT LV).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación con un rodillo, se espolvoreó un material en polvo sobre la capa de pintura fresca, sin curar. El polvo comprendía: 9 partes de perlas de vidrio (050-40-216-A2, disponibles de Solvitec) con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 40 micrómetros y 1 parte de una arena de cuarzo de grado fino con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 3 micrómetros. Además, el material en polvo comprendía 0,5 % en peso de trietanolamina.

El curado se obtuvo en 5 minutos.

#### Ejemplo 3

50 Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, 14 % en peso de dióxido de titanio (Tipure<sup>®</sup> R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk<sup>®</sup> A525), aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk<sup>®</sup> 307). El segundo componente comprendía un poliisocianato (Tolonate<sup>®</sup> HDT LV).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó un material en polvo sobre la capa de pintura aplicada. El polvo comprendía: 9 partes de arena con un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,3-0,8 mm y 1 parte de Tioxide<sup>®</sup> TR92 (disponible comercialmente de Huntsman), un TiO2 tratado con circonia.

5 El curado se obtuvo en 30 minutos.

#### Ejemplo 4

10

20

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk® A525), 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure® R902-38, disponible de Dupont), y aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk® 307). El segundo componente comprendía un poliisocianato (Tolonate® HDT LV).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó un material en polvo sobre la capa de pintura aplicada. El polvo consistía principalmente de arena con un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,2-0,6 mm. Además, el material en polvo comprendía 0,5 % en peso de butóxido de circonio.

15 El curado se obtuvo en 30 minutos.

#### Eiemplo 5

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure<sup>®</sup> R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk<sup>®</sup> A525), y aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk<sup>®</sup> 307). El segundo componente comprendía un poliisocianato (Tolonate<sup>®</sup> HDT LV).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó CaCO<sub>3</sub> sobre la capa de pintura aplicada.

El curado se obtuvo en 60 minutos.

### Ejemplo 6

- Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure® R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk® A525), y aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk® 307). El segundo componente comprendía de un acrilato polifuncional (Actilane® 433, disponible de Akcros).
- Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó un material en polvo sobre la capa de pintura aplicada. El polvo era una arena con un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,2-0,6 mm. Además, el material en polvo comprendía 0,5 % en peso de oxazolidina (Incozol-2<sup>®</sup>, disponible de Industrial Copolymers Limited).

El curado se obtuvo en 30 minutos.

# 35 Ejemplo 7

40

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía un acetoacetato polifuncional (AATMP®, disponible de Lonza Group), 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure® R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk® A525), y aproximadamente 0,1 % en peso de un agente tensioactivo (Byk® 307). El segundo componente comprendía un acrilato polifuncional (Actilane® 433, disponible de Akcros).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó un material en polvo (arena) sobre la capa de pintura aplicada. El polvo tenía un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,2-0,6 mm. Además, el material en polvo comprendía 0,5 % en peso de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno.

45 El curado se obtuvo en 5 minutos.

#### Eiemplo 8

Se preparó una composición de revestimiento de dos componentes. El primer componente comprendía tetraquis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol, 20 % en peso de dióxido de titanio (Tipure<sup>®</sup> R902-38, disponible de Dupont), aproximadamente 0,6 % en peso de un agente antiespumante (Byk<sup>®</sup> A525), y aproximadamente 0,1 % en peso de

un agente tensioactivo ( $Byk^{\otimes}$  307). El segundo componente comprendía un epoxi polifuncional ( $Epikote^{\otimes}$  154, disponible de Shell).

Los componentes se mezclaron estequiométricamente antes de la aplicación. Después de la aplicación, se espolvoreó un material en polvo (arena) sobre la capa de pintura aplicada. El polvo tenía un tamaño promedio de partícula que variaba de 0,2-0,6 mm. Además, el material en polvo comprendía 1 % en peso de 1,4-diazabiciclo-[2,2,2]octano en etanol (relación: 1:2).

El curado se obtuvo en 15 minutos

5

#### **REIVINDICACIONES**

- 1. Un método de aplicar una composición de revestimiento que comprende en una fase líquida uno o más ligantes de polímero reticulables por reacción polar y en una fase en polvo seco separada al menos un catalizador, en donde después de la aplicación de una o más capas de la fase líquida sobre un substrato, se espolvorea la fase en polvo sobre la capa de la fase líquida húmeda.
- 2. Método de aplicar una composición de revestimiento que comprende en una fase líquida uno o más ligantes de polímero reticulables por reacción polar y en una fase en polvo seco separada al menos un precursor de un catalizador que forma el catalizador en reacción con un compuesto co-reactivo en la fase líquida en donde después de la aplicación de una capa de la fase líquida sobre un substrato, se espolvorea la fase en polvo sobre la capa de la fase líquida húmeda.
- 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el espesor de la capa aplicada fresca de la fase líquida es menor que el tamaño de partícula de al menos una parte del material de la fase en polvo, y porque después de espolvorear la fase en polvo sobre la capa de la fase líquida húmeda, se aplica una segunda capa de la fase líquida.
- 15 4. Un sistema de revestimiento que comprende:

al menos un catalizador;

5

10

20

35

40

una fase líquida que comprende uno o más ligantes reticulables por reacción polar; y,

una fase en polvo seco espolvoreable separada que comprende un material de soporte sólido y al menos una parte del catalizador y/o de un precursor del catalizador, cuyo precursor forma el catalizador en reacción con un compuesto co-reactivo en la fase líquida,

en donde la fase en polvo comprende hasta un 8 % en peso de al menos la parte del catalizador y/o del precursor del catalizador, y

en donde la fase en polvo seco espolvoreable separada se formula para espolvorear sobre un revestimiento de la fase líquida, después de la aplicación de un revestimiento de la fase líquida a un substrato.

- 25 5. El sistema de revestimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque al menos un catalizador incluye un ácido de Lewis o base de Lewis.
  - 6. El sistema de revestimiento según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, caracterizado porque la fase líquida comprende un compuesto que es reactivo con un precursor en la fase en polvo para formar una base de Lewis o un ácido de Lewis después de que la fase líquida se expone a la fase en polvo.
- 30 7. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque la fase líquida es una composición de dos componentes, comprendiendo el primer componente uno o más poliisocianatos y comprendiendo el segundo componente un politiol, poliol, poliamina o mezclas de los mismos.
  - 8. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque la fase líquida es una composición de dos componentes, comprendiendo el primer componente uno o más poliepoxis y comprendiendo el segundo componente uno o más politioles.
  - 9. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque la fase líquida es una composición de dos componentes, comprendiendo el primer componente un ligante poliinsaturado y al menos un grupo aceptor de electrones unido a un átomo de carbono de al menos uno de los enlaces insaturados, comprendiendo el segundo componente un politiol y/o un compuesto que comprende grupos CH ácidos.
  - 10. El sistema de revestimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la fase en polvo comprende uno o más compuestos de fosfina, y porque la fase líquida comprende una o más olefinas deficientes en electrones.
  - 11. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado porque la fase en polvo comprende una o más aminas.
- 45 12. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizado porque el catalizador en la fase en polvo es un material sólido en forma de polvo.
  - 13. El sistema de revestimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el polvo es óxido de zinc, óxido de calcio y/o carbonato de calcio.

- 14. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizado porque el polvo comprende un material de soporte sólido en forma de polvo con uno o más compuestos activadores adsorbidos sobre su superficie.
- 15. El sistema de revestimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el material de soporte es arena, tierra de diatomeas, zeolita, perlas de vidrio, sulfato de bario, creta, pigmento, o mezclas de los mismos.

5

10

- 16. El sistema de revestimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el material en polvo es dióxido de titanio revestido con un compuesto de circonio.
- 17. El sistema de revestimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el material de soporte comprende una mezcla de arena con un tamaño promedio de partícula por encima de 200 micrómetros y una arena fina con un tamaño promedio de partícula por debajo de 100 micrómetros.
- 18. El sistema de revestimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque comprende más del 60 % en peso de arena con un tamaño promedio de partícula entre 300-800 micrómetros, 15-30 % en peso de arena de cuarzo con un tamaño promedio de partícula de 20-90 micrómetros, y una arena de cuarzo de grado fino con un tamaño promedio de partícula por debajo de 10 micrómetros, preferiblemente 3 micrómetros.
- 15 19. El sistema de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 18, caracterizado porque la fase en polvo comprende hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta el 3% en peso.