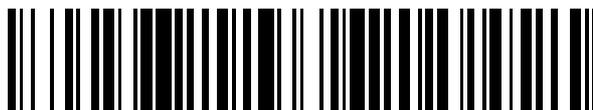


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 682**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/03** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09748334 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2342286**

54 Título: **Composición de recubrimiento de polvo termocurable**

30 Prioridad:

**07.11.2008 US 112390 P**

**07.11.2008 US 112384 P**

**19.12.2008 EP 08172327**

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

**25.09.2014**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)**

**Het Overloon 1**

**6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 498 682 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 recubrimiento de polvo termocurable.

5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento de polvo termocurable, un proceso para la preparación de la misma, el uso de la composición de recubrimiento de polvo para recubrir un sustrato con ella, un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de polvo y un proceso para recubrir un sustrato utilizando la composición de recubrimiento de polvo.

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención proporciona un recubrimiento de polvo que tiene un curado satisfactorio. En una realización especial de la invención, la composición de recubrimiento de polvo puede curarse a temperaturas bajas de, por ejemplo, 60 a 130°C.

10 EP 0431656A1 describe interpolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico y vinilésteres de ácidos carboxílicos de cadena ramificada, látices que contienen tales interpolímeros, su preparación y composiciones de recubrimiento que comprenden tales látices y productos polímeros sólidos tales como polvos redispersables de látices formados por secado físico de dichos látices.

15 EP 0957141A1 da a conocer una mezcla de baja temperatura de polvo (A) y un polvo (B), en la cual al menos el polvo (A) incluye una resina poliéster insaturada y un iniciador de radicales libres para iniciar la polimerización de las resinas poliéster insaturadas en las composiciones de recubrimiento de polvo, y el polvo (B) incluye un promotor de polimerización.

20 WO2007/134736A2 da a conocer materiales de recubrimiento de polvo que comprenden policarbonatos de alta funcionalidad, muy ramificados o hiperramificados basados en carbonatos de dialquilo o carbonatos de diarilo o fosgeno, difosgeno o trifosgeno y en dioles o polioles alifáticos, alifático/aromáticos o aromáticos.

25 Como se muestra por el artículo "Overview of the powder coatings market worldwide" por G. Maggiore in Pitture e Vernice Europe 1/92, pp. 15-22 y por la conferencia por D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, febrero 22-24, 1995), continúa todavía la investigación en busca de composiciones de recubrimiento de polvo que puedan curarse con poca deformación térmica del sustrato y que por consiguiente sean adecuadas para uso sobre sustratos altamente sensibles tales como, por ejemplo, madera y plásticos.

Además del deseo de una composición de recubrimiento de polvo que pueda curarse a baja temperatura, se desea también que dicha composición de recubrimiento de polvo pueda procesarse todavía en un extrusor.

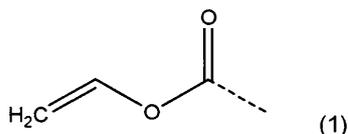
30 Por tanto, existe necesidad de una composición de recubrimiento de polvo que equilibre la posibilidad de curado a una temperatura baja de, por ejemplo, 60 a 130°C de la misma con una procesabilidad satisfactoria en un extrusor.

Es el objeto de la presente invención proporcionar una composición termocurable de recubrimiento de polvo que es fácilmente procesable en la extrusor y que pueda someterse parcial o completamente a curado térmico a temperaturas bajas, por ejemplo entre 60 y 130°C, haciéndola adecuada para uso no sólo para sustratos no termosensibles, sino también en particular para sustratos termosensibles.

35 Para conseguir este objetivo, las personas expertas en la técnica utilizarían normalmente un sistema térmicamente curable muy reactivo.

40 Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que una composición de recubrimiento de polvo termocurable que comprende un viniléster (que es menos reactivo que un éter vinílico en polimerización térmica por radicales con resinas que contengan insaturaciones reactivas), proporciona una composición de recubrimiento de polvo que puede curarse a una temperatura inferior (comparada con una composición de recubrimiento de polvo que comprende un viniléter), composición de recubrimiento de polvo que puede ser procesada todavía fácilmente en el extrusor.

Por tanto, la invención se refiere a una composición termocurable de recubrimiento de polvo que comprende una resina que contiene insaturaciones reactivas, un viniléster que tiene un peso molecular (Mn) de como máximo 800 Da que comprende al menos un resto viniléster de fórmula (1)



y un sistema de iniciación térmica que comprende un iniciador de radicales.

Debido a la presencia del viniléster, la composición de recubrimiento de polvo de la invención proporciona un recubrimiento de polvo que tiene un curado suficiente, especialmente a temperaturas más bajas (como puede medirse por ejemplo por frotamientos dobles con acetona).

5 Para el propósito de la invención, por un frotamiento doble con acetona (ADR) se entiende un movimiento hacia atrás y adelante sobre la superficie de un recubrimiento que tiene un espesor de aproximadamente 60 µm utilizando una tela de algodón empapada en acetona, tela de algodón que cubre una cabeza de martillo que tiene un peso de 980 gramos y un área de la superficie de contacto con el recubrimiento de 2 cm<sup>2</sup>. Cada 20 frotamientos, la tela se empapa en acetona. La medida se continúa hasta que se elimina el recubrimiento (y se anota el número ADR obtenido) o hasta que se alcanzan 100 ADR.

10 Una ventaja adicional de la composición de recubrimiento de polvo de la invención es que las mismas proporcionan recubrimientos que tienen una resistencia química satisfactoria tal como se mide en un test denominado de resistencia química o test de manchado de acuerdo con DIN 68861-1A del año 1997.

15 Con el término termocurable se entiende dentro del marco de la presente invención que el curado de la composición de recubrimiento de polvo puede efectuarse empleando calor. Un sistema de iniciación térmica está presente en la composición de la presente invención para hacer posible este curado térmico. El curado térmico tiene la ventaja de que en un proceso de un solo paso de calentamiento de una composición de recubrimiento de polvo sin el uso de equipo adicional, por ejemplo equipo que genere luz ultravioleta o electrones acelerados, el recubrimiento de polvo puede fundirse y curarse sobre un sustrato, mientras que con el curado por radiación de una composición de recubrimiento de polvo sobre un sustrato son necesarios dos pasos para fundir y curar un recubrimiento de polvo sobre un sustrato. En un curado de dos pasos de radiación de este tipo, la composición de recubrimiento de polvo se funde en primer lugar sobre el sustrato utilizando calor, después de lo cual se cura la misma utilizando UV o irradiación por haces electrónicos. El curado térmico es especialmente deseable para recubrimiento de objetos en tres dimensiones.

25 Con fácilmente procesable en el extrusor se entiende que la composición de recubrimiento de polvo puede extrudirse para formar un extrudato sin formación de partículas de gel, preferiblemente sin formación de un gel.

Las solicitudes WO2010/052290, WO2010/052291 y WO2010/052293 del mismo solicitante y también en tramitación se refieren a invenciones afines.

30 Preferiblemente, la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención se cura a una temperatura de 60 a 130°C. Más preferiblemente, la temperatura de curado es al menos 65°C, aún más preferiblemente al menos 70°C, por ejemplo al menos 75°C, por ejemplo al menos 80°C. Más preferiblemente, la temperatura de curado es como máximo 125°C, aún más preferiblemente como máximo 120°C, en particular como máximo 115°C, en particular como máximo 110°C, por ejemplo como máximo 105°C o por ejemplo como máximo 100°C. En casos especiales, por ejemplo para sustratos que son más termosensibles, puede ser ventajoso curar la composición de recubrimiento de polvo a una temperatura aún más baja, por ejemplo a una temperatura inferior a 100°C, inferior a 95°C, inferior a 90°C o incluye inferior a 85°C.

35 Con 'composición de recubrimiento de polvo' se entiende una composición que puede aplicarse a un sustrato como un sólido seco (sin disolvente u otro vehículo) finamente dividido que, cuando se funde y se fusiona forma un film continuo que se adhiere al sustrato.

40 En una realización, la composición de recubrimiento de polvo es un sistema de un solo componente. Con la expresión 'sistema de un solo componente' como se utiliza en esta memoria, conocido también como sistema 1K, se entiende que la totalidad de los componentes (reactivos) de la composición de recubrimiento de polvo forman parte de un solo polvo.

45 En otra realización, la composición de recubrimiento de polvo es un sistema de dos componentes. Un sistema de dos componentes, conocido también como sistema 2K, es un sistema en el que la composición de recubrimiento de polvo está compuesta de al menos dos polvos diferentes con composiciones químicas diferentes, lo cual mantiene los componentes reactivos físicamente separados. Los al menos dos polvos diferentes pueden mezclarse para formar una mezcla física antes que la composición de recubrimiento de polvo se introduzca en el recipiente de almacenamiento o pueden mezclarse simplemente antes de aplicar el sistema 2K a un sustrato para dejar que tenga lugar una reacción de curado. Las composiciones de los al menos dos polvos diferentes en el sistema 2K se seleccionan usualmente de tal manera que cada polvo contiene un ingrediente que es necesario para el curado pero está ausente del o de los otros polvos. Esta separación permite la preparación de la composición de polvo individual en un estado calentado (por ejemplo por mezcla en fusión) sin iniciación de la reacción de curado.

55 La resina contiene insaturaciones reactivas en donde las insaturaciones reactivas son enlaces carbono-carbono dobles o triples, siendo preferiblemente las insaturaciones reactivas enlaces carbono-carbono dobles conectados directamente a un grupo sustractor de electrones. Los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones son reactivos frente a los radicales generados por un iniciador térmico. Para evitar dudas, las insaturaciones reactivas no incluyen anillos aromáticos.

Preferiblemente, todas las insaturaciones reactivas en la resina son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones. Ejemplos de resinas adecuadas incluyen poliésteres, poliácridatos (= resinas acrílicas), poliuretanos, resinas epoxi, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliureas así como mezclas de los mismos. Preferiblemente, la resina es un poliéster.

- 5 Las insaturaciones reactivas (los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones) pueden estar presentes en la cadena principal de la resina, colgantes en la (cadena principal de la) resina, en el extremo de la resina o en una combinación de estos puntos. Preferiblemente, se utilizan resinas que tienen insaturaciones reactivas basadas en ácido fumárico, ácido maleico y/o ácido itacónico, más preferiblemente resinas que tienen insaturaciones reactivas basadas en ácido fumárico y/o ácido maleico en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención.

Ejemplos del modo de introducción de la insaturación reactiva en la resina se describen más adelante.

Los poliésteres son generalmente productos de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos.

- 15 Ejemplos de ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en la preparación de un poliéster incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexafluoroendometilenotetrahidroftálico, ácido endometilenotetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos ácidos ilustrativos pueden utilizarse en su forma de ácido o, en caso de estar disponibles, en la forma de sus anhídridos, cloruros de ácido y alquilésteres inferiores. También pueden utilizarse mezclas de ácidos. Adicionalmente, pueden utilizarse ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Ejemplos incluyen ácido hidroxipivalico y  $\epsilon$ -caprolactona.

- 20 Los polialcoholes, en particular dioles, pueden hacerse reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus análogos como se ha descrito arriba para preparar el poliéster. Ejemplos de polialcoholes incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano (bisfenol-A hidrogenado), 1,4-dimetilciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, el éster hidroxipivalico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0]decano (= triclododecano-dimetil) y 2,3-butenodiol.

Alcoholes trifuncionales o de mayor funcionalidad (en conjunto: polioles) o ácidos pueden utilizarse para obtener poliésteres ramificados. Ejemplos de polioles y poliácidos adecuados son glicerol, hexanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol y ácido trimelítico.

- 30 Ácidos monofuncionales, por ejemplo ácido para-terc-butylbenzoico, ácido benzoico, ácido meta-toluico, ácido cinámico, ácido crotonico pueden utilizarse para bloquear la cadena del polímero.

Preferiblemente, la resina en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención es un poliéster preparado a partir de al menos los monómeros siguientes: ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Para ramificación puede estar presente en el poliéster trimetilolpropano.

- 35 Los poliésteres se pueden preparar por métodos de polimerización habituales conocidos generalmente, por esterificación y/o transesterificación o por esterificación y/o transesterificación por el uso de una enzima. Por ejemplo, en caso necesario, pueden utilizarse catalizadores de esterificación habituales tales como, por ejemplo, dihidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o ácido butil-estannico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación utilizadas son usualmente alrededor de 0,1% en peso basado en el peso total del poliéster.

Las condiciones de preparación del poliéster y la ratio COOH/OH pueden seleccionarse de tal manera que se obtengan productos finales que tienen un índice de acidez o índice de hidroxilo que está dentro del intervalo de valores deseado.

- 45 Preferiblemente, la viscosidad de la resina poliéster está comprendida en el intervalo de 2 a 30 Pa.s como se mide a 160°C utilizando el método descrito en esta memoria.

- La resina puede ser también un poliácridato, conocido también como resina acrílica. Generalmente, una resina acrílica está basada en alquilésteres de ácido (met)acrílico opcionalmente en combinación con estireno. Estos alquilésteres de ácido (met)acrílico pueden reemplazarse por ácidos (met)acrílicos con funcionalidad hidroxilo o glicidilo. Ejemplos de alquilésteres de ácido (met)acrílico incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo y mezclas de los mismos.

- 55 Para obtener una resina acrílica que tenga funcionalidad hidroxilo, la resina acrílica contiene un ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo, preferiblemente en combinación con alquilésteres de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo.

Para obtener una resina acrílica que tenga una funcionalidad glicidilo, la resina acrílica contiene ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad glicidilo, preferiblemente en combinación con alquilésteres de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad glicidilo incluyen metacrilato de glicidilo.

Evidentemente, es posible también sintetizar resinas acrílicas con ambas funcionalidades hidroxilo y glicidilo.

- 5 Pueden prepararse por ejemplo poliuretanos utilizando una reacción de poliadición habitual, conocida generalmente, de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en presencia, en caso necesario, de un catalizador y otros aditivos.

Por ejemplo, en caso necesario, pueden utilizarse catalizadores habituales tales como, por ejemplo, aminas terciarias o compuestos organometálicos, tales como por ejemplo tris(2-etilhexanoato) de monobutilestaño, titanato de tetrabutilo o dilaurato de dibutil-estaño. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores utilizados son usualmente  
10 alrededor de 0,01% en peso basado en el peso total de la resina.

Ejemplos de los (poli)alcoholes que pueden utilizarse en la preparación de poliuretanos son los mismos que los que pueden utilizarse en la preparación de un poliéster.

Ejemplos de isocianatos que pueden utilizarse en la preparación de poliuretanos incluyen diisocianatos, por ejemplo  
15 tolueno 2,4-diisocianato, tolueno 2,6-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 2,4'-difenilmetano-diisocianato, 2,2'-difenilmetano diisocianato, hexametileno diisocianato, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato), m-tetrametilxileno diisocianato, dicitclohexilmetano 4,4'-diisocianato, naftaleno 1,5-diisocianato o 1,4-diisocianatobenceno; y triisocianatos, por ejemplo trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

La resina puede ser también un poliepóxido, conocido también como resina epoxi. Las resinas epoxi pueden prepararse por ejemplo a partir de compuestos fenólicos en combinación con epiclorhidrinas, dando como resultado  
20 resinas epoxi como por ejemplo un diglicidil-éter de bisfenol A tal como el que está disponible comercialmente como Epicote® 1001, o un epóxido de Novolaca.

Pueden prepararse por ejemplo poliamidas por una reacción de policondensación de una diamina y un ácido dicarboxílico.

Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ramificados, no lineales o lineales. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido  
25 naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido fenilendi(oxiacético), ácido sebácico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico y/o ácido azelaico.

Ejemplos de diaminas alifáticas adecuadas incluyen por ejemplo isoforondiamina, 1,2-etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,12-dodecilenodiamina, 1,4-ciclohexanobis(2-amino)metilamina, piperazina, p-xililenodiamina y/o m-xililenodiamina. La poliamida puede ser también ramificada utilizando componentes  
30 ramificadores. Ejemplos adecuados de componentes ramificadores incluyen aminas, por ejemplo di-alquilenotriaminas, tales como por ejemplo di-etileno-triamina o di-hexametileno-triamina; di-alquilenotetraaminas o di-alquilenopentaaminas; ácidos, por ejemplo ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico, anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico; y aminoácidos poli-funcionales, tales como por ejemplo ácido aspártico o ácido glutámico.

35 Las poliéster-amidas son resinas que contienen a la vez enlaces éster (como en un poliéster) y enlaces amida (como en una poliamida) y pueden prepararse por ejemplo a partir de monómeros mono-, di-, tri- o polifuncionales, tales como monómeros con funcionalidad ácido carboxílico, monómeros con funcionalidad hidróxido, monómeros con funcionalidad amina y/o monómeros que tienen una combinación de cualquiera de estas funcionalidades.

40 En principio, puede utilizarse cualquier policarbonato sólido con funcionalidad hidroxilo. Policarbonatos hidroxifuncionales están disponibles comercialmente de diversas fuentes.

Las poliureas pueden prepararse por ejemplo utilizando reacciones habituales de poliadición generalmente conocidas de un (poli)isocianato con una (poli)amina en presencia, en caso necesario, de un catalizador y otros aditivos de modo similar a lo que se ha descrito arriba para los poliuretanos. (Poli)aminas adecuadas para la  
45 preparación de poliureas incluyen las que se ilustran anteriormente para las poliamidas. (Poli)isocianatos adecuados para la preparación de poliureas incluyen los que se han ilustrado anteriormente para los poliuretanos.

La insaturación reactiva puede construirse en la cadena principal de la resina, por ejemplo por reacción de un monómero con funcionalidad hidroxilo (tal como los polialcoholes arriba mencionados) con un ácido o anhídrido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maléico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido  
50 mesacónico. Resinas en las que es posible construir insaturación reactiva en la cadena principal por reacción de un monómero con funcionalidad hidroxilo con un ácido carboxílico insaturado son por ejemplo poliésteres.

Asimismo, la insaturación reactiva puede estar conectada a un grupo lateral en la resina, por reacción de un grupo colgante con funcionalidad epóxido en la resina, por ejemplo un acrilato con funcionalidad glicidilo, con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido metacrílico o ácido acrílico o los monoésteres de ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido mesacónico.

Asimismo, la insaturación reactiva puede estar conectada a un grupo lateral en la resina, por reacción de un grupo colgante con funcionalidad hidroxilo en la resina, por ejemplo un acrilato con funcionalidad hidroxilo, con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido metacrílico o ácido acrílico o un anhídrido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo los anhídridos de ácido itacónico, ácido maleico o ácido citracónico.

5 Es posible también conectar la insaturación reactiva con el extremo (o extremos) de la resina, por ejemplo por reacción de un grupo hidroxil-funcional, epoxi-funcional o amino-funcional con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico o los monoésteres de los mismos, ácido metacrílico o ácido acrílico. Así, una resina que tiene un grupo terminal hidroxilo, amina o glicidilo pueden hacerse reaccionar con tales ácidos carboxílicos.

10 También, o alternativamente, las resinas hidroxil- o amino-funcionales pueden modificarse con compuestos hidroxil-funcionales que contienen una insaturación reactiva por una reacción con un diisocianato formador de enlaces uretano y/o urea. Esta modificación puede hacerse tanto en grupos hidroxilo colgantes como en grupos hidroxilo terminales.

15 A veces también está presente una pequeña cantidad de inhibidor durante la esterificación a fin de prevenir la pérdida de insaturaciones debida a la posible presencia de peróxidos en los glicoles y la inestabilidad debida a las temperaturas de esterificación.

El peso por insaturación (WPU) de la resina como se determina utilizando  $^1\text{H}$  NMR es usualmente menor que 7500, preferiblemente menor que 1500, por ejemplo menor que 1150 o menor que 1100 o menor que 1000 g/mol y/o preferiblemente mayor que 100, más preferiblemente mayor que 250 g/mol, por ejemplo mayor que 500 g/mol.

20 En el caso de una resina amorfa, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina es preferiblemente al menos  $20^\circ\text{C}$ , más preferiblemente al menos  $25^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, la resina es un poliéster que tiene un valor  $T_g$  de al menos 40, preferiblemente al menos  $45^\circ\text{C}$  y/o un valor  $T_g$  de como máximo  $65^\circ\text{C}$ , preferiblemente como máximo  $60^\circ\text{C}$ , por ejemplo como máximo  $55^\circ\text{C}$ , por ejemplo como máximo  $50^\circ\text{C}$ .

25 La cantidad de grupos ácidos en una resina se determina por titulación de los grupos ácido/anhídrido con KOH. La cantidad de grupos ácidos se expresa como el índice de acidez (AV) en mg KOH/g resina.

La cantidad de grupos hidroxilo en una resina se determina por titulación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y titulación por retroceso con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el índice de hidroxilo (índice OH u OHV) en mg KOH utilizados por g de resina.

30 Una resina se clasifica como con funcionalidad ácida en caso de que el índice de hidroxilo sea menor que el índice de acidez. En caso de que se desee una resina con funcionalidad carboxílica, el índice de hidroxilo de la resina es usualmente inferior a 10 mg KOH por g de resina.

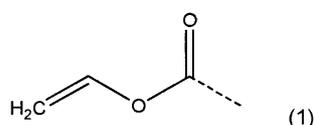
Una resina se clasifica como hidroxifuncional en caso de que el índice de acidez sea menor que el índice de hidroxilo. En caso de que se desee una resina hidroxifuncional, el índice de acidez de la resina es usualmente inferior a 10 mg KOH por g de resina.

35 El índice de hidroxilo de la resina en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención está comprendido usualmente en el intervalo de 0 a 70 mg KOH por g de resina.

Se desea tener una resina, preferiblemente un poliéster, con un índice de acidez menor que 10, preferiblemente menor que 5 mg KOH por g de resina con el co-reticulador de viniléster.

40 El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de la resina no es crítico en principio, y puede ser por ejemplo de 1.000 a 20.000 Da. Preferiblemente, el  $M_n$  de la resina es al menos 1.500 Da, por ejemplo al menos 2.000 Da y/o preferiblemente como máximo 8.000, por ejemplo como máximo 4.000 Da en el caso de una resina amorfa y/o preferiblemente como máximo 15.000 Da en el caso de una resina cristalina. Preferiblemente, la resina es un poliéster que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) en el intervalo de 1.500 a 8.000, por ejemplo en el intervalo de 2.100 a 4.000 Da.

45 La composición de recubrimiento de polvo de la invención comprende un compuesto viniléster que tiene un peso molecular ( $M_n$ ) de como máximo 800 Da que comprende al menos un resto viniléster de fórmula (1)



Preferiblemente, el Mn es como máximo 700, por ejemplo como máximo 600, como máximo 500, como máximo 400, como máximo 300 o como máximo 250 Da. Preferiblemente, el Mn es como mínimo 50, por ejemplo como mínimo 100 ó 150 Da.

5 El peso por insaturación (WPU) del viniléster como se determina utilizando  $^1\text{H}$  NMR es preferiblemente al menos 50, por ejemplo al menos 75 g viniléster/mol de insaturación. Preferiblemente, el WPU del viniléster es como máximo 500, por ejemplo como máximo 400, como máximo 300, como máximo 200 o como máximo 150 g viniléster/mol de insaturación.

10 El viniléster de fórmula 1 puede ser un monómero, oligómero o polímero. Como se define en esta memoria, un monómero tiene un Mn inferior a 500 Da, un oligómero tiene un Mn inferior a 1.500 Da y un polímero tiene un Mn de al menos 1.500 Da.

15 Ejemplos de vinilésteres incluyen vinilésteres mono-funcionales, por ejemplo viniléster de ácido esteárico, viniléster de ácido palmítico, viniléster de ácido benzoico, viniléster de ácido láurico, viniléster de ácido hexanoico, viniléster de ácido pivalico, viniléster de ácido oleico, viniléster de ácido metacrílico, viniléster de ácido decanoico, viniléster de ácido bromoacético, viniléster de ácido mirístico, viniléster de ácido valérico, viniléster de ácido nonanoico, viniléster de ácido heptanoico, viniléster de ácido fenilacético, (di)viniléster de ácido maleico, viniléster de ácido undecanoico, viniléster de ácido yodoacético, viniléster de ácido 2-naftoico, viniléster de ácido 3-clorobutírico, viniléster de ácido 4-clorobutírico y viniléster de ácido 2-clorobutírico; vinilésteres difuncionales, tales como por ejemplo diviniléster de ácido adipico, diviniléster de ácido fumárico, diviniléster de ácido sebácico, diviniléster de ácido ftálico y diviniléster de ácido tereftálico, y vinilésteres polifuncionales, por ejemplo triviniléster de ácido trimelítico.

20 La síntesis de vinilésteres es conocida y se describe por ejemplo en Lussi, H., Vinyl esters of aromatic carboxylic acids, *Kunststoffe-Plastics* (1956), volumen 3, pp 156-159 o en Hopff, M., Studies on vinyl esters and vinyl imides, *Bulletin de la Société Chimique de France* (1958), pp. 1283-1289 o en Hopff, H. *Vinylesters of aryl carboxylic acids*, *Makromolekulare Chemie* (1956), vol 18/18, pp 227-238 o en DE2005-102005055852. Asimismo, algunos vinilésteres están disponibles comercialmente, por ejemplo diviniléster-adipato está disponible comercialmente de ABCR. Acetato de vinilo, acrilato de vinilo, benzoato de vinilo, pivalato de vinilo y estearato de vinilo están disponibles comercialmente de Aldrich. El diviniléster-tereftalato puede sintetizarse por ejemplo de acuerdo con análogamente a los métodos que se han descrito arriba.

Preferiblemente, el viniléster es un viniléster aromático y/o un diviniléster, muy preferiblemente un diviniléster aromático.

30 La cantidad de viniléster utilizada en la composición de recubrimiento de polvo no es crítica en principio. La ratio molar de las insaturaciones en el viniléster y las insaturaciones reactivas en la resina puede estar comprendida entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Con preferencia, se utilizan cantidades aproximadamente equimolares de insaturaciones en el viniléster y la resina.

35 El WPU puede determinarse por ejemplo utilizando  $^1\text{H}$ -NMR, por ejemplo como se describe en *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, 1979, pp 25-38 o por el método que se describe en esta memoria en la sección experimental. En el método de la sección experimental, el peso por insaturación (WPU) se determinó por  $^1\text{H}$ -NMR en un espectrómetro NMR 300 MHz Varian utilizando pirazina como estándar interno.

40 Alternativamente, en especial en el caso de compuestos no polímero/oligómeros, el WPU puede determinarse teóricamente dividiendo el Mn por la cantidad de insaturaciones añadidas durante la síntesis de la resina o del viniléster.

45 El curado de la composición de recubrimiento de polvo de acuerdo con la invención tiene lugar por medio de calor, es decir la composición de recubrimiento de polvo es termocurable. Con la expresión 'sistema de iniciación térmica' como se utiliza en esta memoria, se entiende el sistema que desencadena la polimerización radical. El sistema de iniciación térmica comprende un iniciador radical. El iniciador térmico en el sistema de iniciación térmica después de calentamiento genera radicales (libres) capaces de iniciar la polimerización de las insaturaciones reactivas en la resina en combinación con los grupos insaturados en el viniléster o la polimerización de las insaturaciones reactivas en las resinas.

Los términos 'iniciador térmico', 'iniciador radical' e 'iniciador' se utilizan intercambiabilmente en esta memoria.

50 El iniciador radical puede ser cualquier iniciador radical conocido por las personas expertas en la técnica. Ejemplos de iniciadores radicales incluyen azocompuestos tales como por ejemplo azo-isobutironitrilo (AIBN), 1,1'-azobis(ciclohexanonitrilo), 1,1'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), compuestos C-C lábiles tales como por ejemplo benzopinacol, peróxidos y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el iniciador en el sistema de iniciación es un peróxido.

55 El peróxido puede ser por ejemplo un percarbonato, un peréster o un peranhídrido. Peranhídridos adecuados son por ejemplo peróxido de benzoilo (BPO) y peróxido de lauroilo (disponible comercialmente como Laurox®).

Perésteres adecuados son por ejemplo per-benzoato de t-butilo y perlaurato de 2-etilhexilo. Percarbonatos adecuados son por ejemplo percarbonato de di-t-butilo y percarbonato de di-2-etilhexilo o monopercarbonatos.

La elección del peróxido no es crítica en principio y puede ser cualquier peróxido conocido por las personas expertas en la técnica que son adecuados para uso en el curado radical de resinas insaturadas. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, sean sólidos o líquidos (con inclusión de peróxidos sobre un vehículo), pudiendo aplicarse también peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados incluyen por ejemplo peroxycarbonatos (de la fórmula  $-OC(O)O-$ ), peroxiésteres (de la fórmula  $-C(O)OO-$ ), diacilperóxidos, conocidos también como peranhídridos (de la fórmula  $-C(O)OOC(O)-$ ), dialquilperóxidos o peréteres (de la fórmula  $-OO-$ ), hidroperóxidos (de la fórmula  $-OOH$ ). Los peróxidos pueden ser también de naturaleza oligómera o polímera. Una serie extensa de ejemplos de peróxidos adecuados puede encontrarse, por ejemplo, en US 2002/0091214-A1, párrafo [0018].

Preferiblemente, el peróxido se selecciona del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formados por el grupo de peróxidos de cetona (percetonas, que son un producto de adición del peróxido de hidrógeno y una cetona, tales como, por ejemplo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de metil-isobutylcetona y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de lauroilo, con inclusión de (di)peroxiésteres, -peréteres (tales como, por ejemplo, peroxi-dietil-éter). Por supuesto, es posible también utilizar mezclas de peróxidos en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención. Asimismo, los peróxidos pueden ser peróxidos mixtos, es decir peróxidos que contienen dos restos cualesquiera diferentes portadores de peroxi en una molécula.

Especialmente adecuados para uso en la presente invención son cualquiera de los iniciadores siguientes: peranhídridos, por ejemplo peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo; peroxidicarbonatos, por ejemplo peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, y peroxidicarbonato de dimiristilo.

La elección del sistema de iniciación térmica no es crítica en principio. Sin embargo, dependiendo de la elección del sistema iniciador, puede ajustarse la temperatura preferida para el curado.

Los términos sistema de iniciación térmica y sistema de iniciación se utilizan en esta memoria de modo intercambiable.

En una realización, el sistema de iniciación consiste en un (una mezcla de) iniciador(es) térmico(s). Por ejemplo, cuando el curado debe realizarse a temperaturas de al menos 150°C, se pueden utilizar benzopinacoles, por ejemplo benzopinacol, peréteres, como por ejemplo 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hexano (Trigonox® 101), peróxido de di-terc-butilo (Trigonox B), di(terc-butilperoxi-isopropil)benzeno (Perkadox 14), peróxido de dicumilo (Perkadox BC-FF), e hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo (Trigonox® A80 o Trigonox® AW70) o hidroperóxidos, por ejemplo peróxidos de cetonas, por ejemplo (hidro)peróxido de metiletilcetona (Butanox M50), (hidro)peróxido de acetilacetona (Trigonox® 44B).

Para curado en el intervalo de temperatura de 130 a 160, se pueden aplicar perésteres, por ejemplo peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox® C), peroxiacetato de terc-butilo (Trigonox® F-C50), peroxibenzoato de terc-amilo (Trigonox® 127), peroxiacetato de terc-amilo (Trigonox® 133-CK60), 2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox® 21S), peroxidietilacetato de terc-butilo (Trigonox® 27) o monopercarbonatos, por ejemplo peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® 117), peroxi-isopropilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® BPI-C75), terc-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Trigonox® 131) o peróxidos de cetil, por ejemplo 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Trigonox® 29), di(terc-amilperoxi)ciclohexano (Trigonox® 122-C80).

Para curado en el intervalo de temperatura de 90 a 130°C pueden utilizarse convenientemente peranhídridos, por ejemplo peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo (Perkadox SE-10), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo) (Trigonox® 36-C75) o azocompuestos, por ejemplo 2,2'-azodi(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) o 1,1'-azodi(hexahidrobencenitrilo) o perésteres, por ejemplo peroxipivalato de di-terc-butilo (Trigonox® 25-C75), peroxioheptanoato de terc-butilo (Trigonox® 257-C75), peroxioodecanoato de cumilo (Trigonox® 99-C75).

Para curado en el intervalo de 60 a 100°C, pueden utilizarse dipercarbonatos, por ejemplo peroxidicarbonato de dimiristilo (Perkadox 26), peroxidicarbonato de dicetilo (Perkadox 24), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) (Trigonox® EHP), peroxidicarbonato de di-isopropilo (Perkadox IPP-NS27), una mezcla de peroxidicarbonatos (Trigonox® ADC) o peroxidicarbonato de di-sec-butilo (Trigonox® SBP).

Debe indicarse que Trigonox®, Perkadox y Butanox son marcas comerciales de Akzo Nobel.

Sin embargo, de acuerdo con otra realización, el sistema de iniciación térmica puede comprender adicionalmente un acelerador para aumentar la reactividad del iniciador térmico.

El acelerador puede seleccionarse del grupo de aminas, preferiblemente aminas terciarias o aminas aromáticas: diaminas, poliaminas, acetoacetamidas, sales de amonio, catalizadores de metales de transición o mezclas de los mismos.

5 Preferiblemente, el acelerador se selecciona del grupo de catalizadores de metales de transición con números atómicos desde/igual a 21 y hasta/igual a 79. Por tanto, la invención se refiere también a una composición de recubrimiento de polvo, en la cual el sistema de iniciación térmica radical comprende además un catalizador de metal de transición.

10 En Química y Física, el número atómico (conocido también como el número de protones) es el número de protones existentes en el núcleo de un átomo. El mismo se representa tradicionalmente por el símbolo Z. El número atómico identifica específicamente un elemento químico. En un átomo de carga neutra, el número atómico es igual al número de electrones. Ejemplos preferidos de catalizadores metálicos de transición adecuados son sales y complejos de Mn, Fe, Co o Cu. Preferiblemente, el catalizador metálico de transición se selecciona del grupo de sales o complejos de Co, Cu, Fe, Mn y mezclas de los mismos. Desde una perspectiva ambiental, es más preferido utilizar sales o complejos de Mn, Fe o Cu.

15 Los catalizadores metálicos de transición se seleccionan preferiblemente del grupo de sales o complejos de metales de transición o mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo de sales o complejos organometálicos, muy preferiblemente sales metálicas de ácidos orgánicos o derivados de las mismas, por ejemplo carboxilatos de metales de transición o acetoacetatos de metales de transición, por ejemplo etilhexanoatos de metales de transición. Si se utiliza un catalizador de cobre, el mismo puede encontrarse por ejemplo en la forma de una sal de cobre<sup>+</sup> o una sal de cobre<sup>2+</sup>. Si se utiliza un catalizador de manganeso, el mismo puede estar por ejemplo en la forma de una sal de manganeso<sup>2+</sup> o una sal de manganeso<sup>3+</sup>. Si se utiliza un catalizador de cobalto, la misma puede encontrarse por ejemplo en la forma de una sal de cobalto<sup>2+</sup>.

20

25 En otra realización adicional, están presentes uno o más inhibidores en el sistema de iniciación. El inhibidor puede añadirse al sistema de iniciación antes de mezclarlo con la resina o, alternativamente, el inhibidor puede añadirse durante la síntesis de la resina.

Ejemplos de inhibidores se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiacinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.

30 Ejemplos de compuestos fenólicos incluyen 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metifenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-6-butil-4-etilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidenedifenol, 2,4-di-t-butilfenol y 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno di-p-cresol.

35 Ejemplos de radicales estables incluyen 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que se hace referencia también como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominado también 3-carboxi-PROXYL y galvinoxil (2,6-di-tert-butil-α-(3,5-di-terc-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)-p-toliloxi).

Ejemplos de catecoles incluyen catecol, 4-t-butilcatecol, y 3,5-di-t-butilcatecol.

Ejemplos de hidroquinonas incluyen hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona y 2,3,5-trimetilhidroquinona.

40 Ejemplos de benzoquinonas incluyen benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, y naftoquinona.

Otros inhibidores adecuados pueden seleccionarse por ejemplo del grupo de una aluminio-N-nitrosifenil-hidroxilamina, una dietilhidroxilamina y una fenotiacina.

45 Es asimismo posible utilizar una mezcla de inhibidores (los arriba mencionados). Preferiblemente, se utilizan como inhibidor hidroquinonas o catecoles, utilizándose más preferiblemente una hidroquinona.

50 De acuerdo con otra realización adicional, el sistema de iniciación comprende a la vez un inhibidor y un acelerador, preferiblemente un catalizador de metal de transición. Por ejemplo, el sistema de iniciación puede comprender un peréster, por ejemplo peroxibenzoato de terc-butilo; o un monopercarbonato, un catalizador de metal de transición, por ejemplo una sal o complejo de Co, Cu, Fe, Mn y un inhibidor, por ejemplo un catecol o hidroquinona, preferiblemente una hidroquinona.

La cantidad de sistema de iniciación utilizada es preferiblemente tal que cuando la composición de recubrimiento de polvo de la invención se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 50, preferiblemente al menos 70 frotamientos dobles con acetona. Un método para medir los frotamientos dobles con acetona se describe en esta memoria.

La preparación de composiciones de recubrimiento de polvo ha sido descrita por Misev in "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley).

Una vía común para preparar una composición de recubrimiento de polvo consiste en mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en un extrusor para obtener un extrudato, enfriar el extrudato obtenido hasta que se solidifica el mismo y triturarlo en gránulos o escamas que se muelen ulteriormente para reducir el tamaño de partícula, seguido por clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento de polvo del tamaño de partícula adecuado. Por tanto, la invención se refiere también a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo de acuerdo con la invención que comprende los pasos de:

- 10 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento de polvo a fin de obtener una premezcla
- b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en un extrusor, para obtener un extrudato
- c. enfriar el extrudato obtenido para obtener un extrudato solidificado y
- d. romper el extrudato solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento de polvo.

- 15 Preferiblemente, la premezcla se calienta a una temperatura que es al menos 5°C, más preferiblemente al menos 10°C, inferior a la temperatura a la que se desea curar la composición de recubrimiento de polvo. Si la premezcla se calienta en un extrusor, se prefiere utilizar un control de temperatura a fin de evitar temperaturas demasiado altas que podrían conducir al curado de la composición de recubrimiento de polvo en el extrusor.

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede contener opcionalmente los aditivos usuales, tales como por ejemplo cargas/pigmentos, agentes desgasificadores, agentes de flujo, o (foto)estabilizadores. Debe indicarse que ninguno de estos aditivos usuales están considerados como compuestos de metales de transición. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk® 361N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos, silicatos, carbonatos o sulfatos metálicos. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (fotoestabilizadores amínicos impedidos). Ejemplos de agentes desgasificadores incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol. Pueden añadirse también otros aditivos, tales como aditivos para mejora de la susceptibilidad de tribocarga.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:

- 1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención a un sustrato (de tal modo que el sustrato quede parcial o totalmente recubierto con un recubrimiento).
- 30 2) calentar el sustrato (parcial o totalmente recubierto) obtenido (durante tanto tiempo y a una temperatura tal que el recubrimiento se cure al menos parcialmente).

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede aplicarse utilizando los métodos conocidos por las personas expertas en la técnica, por ejemplo utilizando pulverización electrostática o lecho electrostático fluidizado.

- 35 El calentamiento del sustrato recubierto puede realizarse utilizando métodos convencionales, tales como un horno de convección y/o una lámpara (N)IR. Puede utilizarse incluso equipo microondas para calentar el sustrato.

El tiempo durante el cual se cura al menos parcialmente el recubrimiento es con preferencia inferior a 60 minutos y usualmente superior a 1 minuto en caso de utilización de un horno de convección para calentar el recubrimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado es inferior a 40 minutos en caso de utilizar un horno de convección para calentar el recubrimiento.

- 40 La temperatura a la cual se cura el recubrimiento es preferiblemente inferior a 130°C y usualmente superior a 60°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es inferior a 120°C, más preferiblemente inferior a 110°C, muy preferiblemente inferior a 100°C, y del modo más preferible inferior a 95°C. Con preferencia, la temperatura de curado es al menos 65°C, más preferiblemente 70°C, y aún más preferiblemente al menos 75°C.

- 45 En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que está total o parcialmente recubierto con un recubrimiento de polvo basado en la composición de recubrimiento de polvo termocurable conforme a la presente invención.

En una realización de la invención, el sustrato es un sustrato no termosensible, por ejemplo vidrio, cerámica, tablero de fibrocemento, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero. En otra realización de la invención, el sustrato es un sustrato termosensible. Por tanto, la invención se refiere también al uso de una composición de recubrimiento de polvo de la invención para recubrir un sustrato termosensible, preferiblemente madera.

- 50 Sustratos termosensibles incluyen sustratos de materia plástica, sustratos de madera, por ejemplo madera compacta, tal como por ejemplo, madera de frondosas, madera de coníferas, madera contrachapada; chapa de madera, tablero de partículas, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media y tablero de fibra de alta densidad, OSB (Tablero de Fibras Orientadas), laminados de madera, tablero de virutas y otro sustrato en el cual la madera es un constituyente importante, tal como por ejemplo sustratos de madera recubiertos de lámina
- 55

metálica, madera técnica, madera modificada con plástico, sustratos de plástico o compuestos de madera plásticos (WPC); sustratos con fibras celulósicas, por ejemplo sustratos de cartón o papel; productos textiles y sustratos de cuero.

5 Otros sustratos termosensibles incluyen objetos que son una combinación de un sustrato metálico con una parte termosensible, tal como manguera de plástico, piezas de metales pesados, tiras, por ejemplo marcos de aluminio con bandas térmicas.

10 Ejemplo de sustratos de plástico incluyen composiciones basadas en poliésteres insaturados, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas melamina-formaldehído, policarbonato, polietileno, polipropileno, etileno-propileno-monómero diénico (EPDM), olefina termoplástica (TPO), poliuretano (PU), poli(óxido de propileno) (PPO), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(tereftalato de etileno) y nailon, por ejemplo poliamida 6,6 y combinaciones de los mismos, por ejemplo policarbonato-ABS.

Otros sustratos que son particularmente adecuados para recubrimiento con el recubrimiento de polvo de la invención son aquéllos en los que se desea un curado a baja temperatura para producción eficiente, tales como piezas metálicas pesadas.

15 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición conforme a la invención para recubrir total o parcialmente un sustrato.

Asimismo, la invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención como una tinte, imprimación o capa de acabado.

20 Mercados específicos para recubrimientos de madera en los que puede utilizarse la composición de recubrimiento de polvo de la invención incluyen muebles domésticos, tales como mesas, sillas, vitrinas, muebles de dormitorio y cuarto de baño, muebles de oficina, muebles de contrato tales como muebles de escuelas y para niños, muebles de hospitales, muebles de restaurantes y hoteles, armarios y muebles de cocina, paneles (planos) para diseño de interiores, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos de ventanas y marcos de puertas interiores y exteriores, entablados interiores y exteriores y suelos de madera.

25 Mercados específicos de recubrimientos de plástico en los que puede utilizarse la composición de recubrimiento de polvo de la invención incluyen aplicaciones de automóvil, tales como partes interiores de coches, cubiertas de ruedas, parachoques, piezas situadas bajo el capó, suelos flexibles, artículos para deportes, cosméticos, aplicaciones audiovisuales, tales como equipos de TV, cajas de computadoras, teléfonos, aparatos electrodomésticos y antenas parabólicas para TV por satélite.

30 En una realización especial, la invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento de polvo de la invención para recubrir un sustrato termosensible, preferiblemente madera.

### Ejemplos

#### Síntesis y aplicación del recubrimiento de polvo

Tabla 1: Productos químicos

Nombre químico	Nombre (comercial)	Descripción o uso
Propilenglicol		Monómero
Neopentilglicol		Monómero
Trimetilolpropano		Monómero
Bisfenol A hidrogenado		Monómero
Ácido tereftálico		Monómero
Ácido isoftálico		Monómero
Ácido fumárico		Monómero
Carbonato de etileno		Monómero
Neodecanoato de 2,3-epoxipropilo		Monómero
Diviniléster de ácido adípico	Co-reticulador I	Co-reticulador
Diviniléster de ácido tereftálico	Co-reticulador II	Co-reticulador
Butanodiol diviniléter	Co-reticulador III	Co-reticulador
Trietilenglicol diviniléter	Co-reticulador IV	Co-reticulador

Peróxido de dilauroilo	Laurox® S de Akzo Nobel	Iniciador
Peroxibenzoato de terc-butilo	Trigonox® C de Akzo Nobel	Iniciador
Terc-butil hidroquinona		Inhibidor
Bis(2-etilhexanoato) de cobalto, conocido también como octanoato de cobalto	COMMET®, octanoato de cobalto de De Monchy International B.V.	Acelerador
	Byk®-361 N de Byk	Agente de flujo

### Síntesis de resinas: Procedimiento general

Los productos químicos utilizados en los ejemplos que siguen se describen en la Tabla 1.

#### Síntesis de la resina (resina A, B)

- 5 Una vasija de reacción provista de termómetro, agitador y dispositivo de destilación, se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para el primer paso (la totalidad de los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) que se enumeran en la Tabla 2. Se aplicó luego agitación y se hizo pasar un flujo ligero de nitrógeno a lo largo de la mezcla de reacción mientras se elevaba la temperatura a 220°C. Subsiguientemente, para el segundo paso se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales, a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 220°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez inferior a aproximadamente 15 mg KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió a 205°C. La tercera etapa de la preparación de poliéster se llevó a cabo a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se redujo por debajo de 5 mg KOH/g de resina por reacción de los grupos ácidos restantes de la resina con un grupo epoxi o un grupo alqueno-carbonato (véase en la Tabla 2 el producto químico utilizado). La cantidad utilizada dependía del índice de acidez antes de la adición.

#### Análisis de la resina y el reticulador

Las medidas de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (punto de inflexión) y la temperatura de fusión se llevaron a cabo por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un equipo Mettler Toledo TA DSC821, en atmósfera de  $N_2$  y a una tasa de calentamiento de 5°C/min. Las medidas de viscosidad se realizaron a 160°C, en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). Se utilizó un husillo de 30 mm. La tasa de cizallamiento aplicada era  $70 s^{-1}$ . Los índices de acidez e hidroxilo de las resinas se determinaron por titulación de acuerdo con ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

El peso por insaturación (WPU) se determinó por  $^1H$ -NMR en un espectrómetro NMR Varian de 300 MHz, utilizando pirazina como estándar interno. Los espectros registrados se analizaron totalmente con software ACD y se calcularon las áreas de todos los picos.

El peso de resina por mol de insaturación se calculó con la fórmula siguiente:

$$WPU = \left[ \frac{W_{pyr}}{W_{resin}} \frac{1}{MW_{pyr}} \frac{A_{C=C} / N_{C=C}}{A_{pyr} / N_{pyr}} \right]^{-1}$$

$W_{pyr}$  y  $W_{resin}$  son pesos de pirazina (como estándar interno) y resina, respectivamente, expresados en las mismas unidades.  $MW_{pyr}$  es el peso molecular de la pirazina (= 80 g/mol).  $A_{C=C}$  es el área de pico para los hidrógenos unidos a los enlaces dobles carbono-carbono de las insaturaciones reactivas (componente C=C) en la resina;  $N_{C=C}$  es el número de hidrógenos para dicho componente C=C particular.  $A_{pyr}$  es el área de pico para pirazina, y  $N_{pyr}$  es el número de hidrógenos (= 4).

Tabla 2. Síntesis y propiedades de las resinas utilizadas

Resina núm.	A	B
Monómeros	Cantidad (% molar)	Cantidad (% molar)
Propilenglicol	48,2	
Neopentilglicol		47,9
Trimetilolpropano	3,4	3,7

Ácido tereftálico	38,5	37,5
Ácido fumárico	9,9	10,9
Carbonato de etileno		X
Neodecanoato de 2,3-epoxipropilo	X	
Caracterización de la resina		
Peso por insaturación (WPU) (teórico)	999	1028
Peso por insaturación (WPU) (medido por NMR)	1170	1130
Mn (teórico)	2521	2723
Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	53,2	42,7
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,5	3,1
Tg (°C)	51,9	46,5
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	33,3	21,2

Tabla 3. Propiedades de los co-reticuladores

Co-reticulador	I	II	III	IV
Tipo	Viniléster	Viniléster	Viniléter	Viniléter
Caracterización del co-reticulador				
Mn (teórico)	198	218	142	202
Peso por insaturación en g/mol (WPU) (teórico)	99	109	71	101
Fase	Líquida	Sólida	Líquida	Líquida
Tm (°C)		84	-8	-13

#### Preparación de la composición de recubrimiento de polvo, aplicación y análisis:

- 5 Las composiciones de la composición de recubrimiento de polvo testada se dan en las tablas que siguen. Los componentes se extrudieron a 60°C utilizando un extrusor Prism de Doble Tornillo (200 rpm, par de torsión > 90%). El extrudato se molió y se tamizó; las fracciones tamizadas menores que 90 micrómetros (1 micrómetro = 1  $\mu\text{m}$  = 1 x 10<sup>-6</sup> m) se utilizaron como composición de recubrimiento de polvo. Las composiciones de recubrimiento de polvo se aplicaron con una pistola de pulverización para aplicación de polvo por efecto corona sobre un panel de aluminio ALQ y se curaron a diversas temperaturas durante 15 minutos en un horno de convección (Heraeus UT 6120). El espesor de la capa de recubrimiento aplicada era aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

#### Frotamientos dobles con acetona

Los frotamientos dobles con acetona (ADR) se realizaron como se describe en esta memoria para determinar el curado.

- 15 Dentro del marco de la invención, un curado aceptable se defina como la capacidad de una composición de recubrimiento de polvo curada durante 15 minutos para soportar al menos 50 frotamientos dobles con acetona (ADR), más preferiblemente al menos 70 frotamientos dobles con acetona. La temperatura de curado (en °C) a la cual la composición de recubrimiento de polímero puede resistir al menos 50 ADR o al menos 70 ADR se defina en esta memoria como la  $T_{>50\text{ADR}}$ , o respectivamente  $T_{>70\text{ADR}}$ . Para los propósitos de la invención, esta temperatura es menor que 130°C.

#### Preparación de la composición de recubrimiento de polvo

La ratio resina:co-reticulador se selecciona 2:1 referida a insaturación molar en el Ejemplo 1 y la ratio resina:co-reticulador se selecciona 1:1 referida a insaturaciones molares en el Ejemplo 2. La cantidad de iniciador en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina (v.g. x moles de iniciador por kg del sistema

de resina; el sistema de resina es la resina que contiene las insaturaciones reactivas más el co-reticulador, con exclusión de los aditivos usuales de la composición de recubrimiento de polvo como pigmentos, cargas). La cantidad de inhibidor en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina. La cantidad de acelerador en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina (v.g. x moles de acelerador por kg de sistema de resina). La cantidad de agente de flujo se calcula en % en peso de la composición de recubrimiento de polvo total. En todas las composiciones de recubrimiento de polvo, se utilizó 0,8% en peso de agente de flujo, a no ser que se indique otra cosa.

**Ejemplo 1**

10 Tabla 4. Influencia del co-reticulador sobre el procesamiento en el extrusor y sobre el curado de la composición de recubrimiento de polvo.

Exp-#	1.1	1.2	1.3	1.4
Resina	A	A	A	A
Co-reticulador	I	II	III	IV
	Viniléster	Viniléster	Viniléter	Viniléter
Sistema de iniciación				
Iniciador	Trigonox® C 61,0 mmol/kg	Trigonox® C 61,0 mmol/kg	Trigonox® C 61,0 mmol/kg	Trigonox® C 61,0 mmol/kg
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm
Acelerador	Co 12 mmol/kg	Co 12 mmol/kg	Co 12 mmol/kg	Co 12 mmol/kg
Extrusión	Ok	Ok	Ok	Ok
T >50ADR (°C)	110	110	>130	>130
T >70ADR (°C)	110	110	>130	>130

15 Como puede verse por la tabla anterior, el uso de un viniléster como co-reticulador en una composición de recubrimiento de polvo da como resultado un recubrimiento que tiene un curado satisfactorio a una temperatura relativamente baja. Esto es notable, teniendo en cuenta el hecho de que generalmente los éteres vinílicos son más reactivos comparados con los vinilésteres en la polimerización radical con resinas que contienen ácido fumárico.

**Ejemplo 2**

Tabla 5. Resistencia química (al manchado).

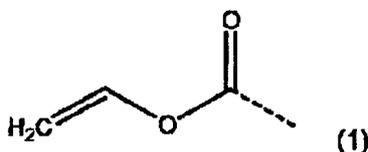
Exp-#	2.1
Resina	B
Co-reticulador	II
Sistema de iniciación	
Iniciador	Laurox® S 80,2 mmol/kg
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 100 ppm
Extrusión	Ok
T >50 ADR (°C)	110
T >70 ADR (°C)	110
Resistencia química (DIN 68861-1A del año 1997) 5 = buena y 0 = mala	

Vino tinto (16 h)	5
Café (16 h)	5
Ketchup (16 h)	5
Sambal (16 h)	4
Mostaza (16 h)	4

5 Como puede verse por la tabla 5, la presencia de vinilésteres en una composición de recubrimiento de polvo de la invención da como resultado un recubrimiento que tiene una resistencia química muy satisfactoria como se indica por los números elevados encontrados para el test de resistencia química (al manchado) para vino tinto, café, ketchup, sambal y mostaza.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento de polvo termocurable que comprende  
 - una resina que contiene insaturaciones reactivas  
 - un viniléster que tiene un peso molecular teórico (Mn) de 800 Da como máximo que comprende al menos un resto viniléster de fórmula (1)



- Un sistema de iniciación térmica que comprende un iniciador de radicales.
2. Composición conforme a la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento de polvo es un sistema de un solo componente.
- 10 3. Composición conforme a la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento de polvo es un sistema de dos componentes.
4. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el viniléster es un viniléster aromático y/o un diviniléster.
5. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el iniciador de radicales comprende un peróxido.
- 15 6. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el sistema térmico iniciador de radicales comprende adicionalmente un acelerador.
7. Composición conforme a la reivindicación 6, en donde el acelerador es un catalizador de metal de transición y en donde el catalizador de metal de transición es una sal o complejo de Mn, Fe, Co o Cu.
- 20 8. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el sistema térmico de iniciación comprende adicionalmente un inhibidor.
9. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la cantidad de sistema térmico de iniciación se selecciona de tal modo que cuando la composición de recubrimiento de polvo se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 50 frotamientos dobles con acetona.
- 25 10. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la resina es un poliéster.
11. Proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 que comprende los pasos de:
- 30 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento de polvo para obtener una premezcla  
 b. calentar la premezcla para obtener un extrudato  
 c. enfriar el extrudato para obtener un extrudato solidificado y  
 d. romper el extrudato solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento de polvo.
12. Proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:
- 35 1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 a un sustrato  
 2) calentar el sustrato.
13. Un sustrato que está recubierto total o parcialmente con una composición de recubrimiento de polvo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 40 14. Uso de una composición de recubrimiento de polvo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para recubrir un sustrato termosensible.
15. Uso conforme a la reivindicación 14, en donde el sustrato termosensible es madera.