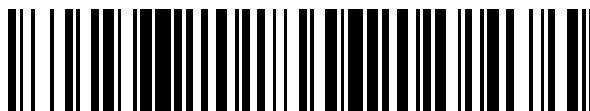


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 492**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09744701 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2342290**

54 Título: **Composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes**

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:

17.10.2014

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 y
DRIJFHOUT, JAN PIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 509 492 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes, a un procedimiento para su preparación, al uso de la composición de revestimiento en polvo para revestir con la misma un sustrato, a un sustrato revestido con la composición de revestimiento en polvo y a un procedimiento para revestir un sustrato utilizando la composición de revestimiento en polvo.

10 Tal como se muestra en el artículo "Overview of the powder coatings market worldwide" de G. Maggiore en Pitture e Vernice Europe 1/92, págs. 15-22 y por la lectura de D. Richart "Powder Coating: Current Developments Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, 22-24 de febrero, 1995), continúa la búsqueda de composiciones de revestimiento en polvo que puedan ser curadas con un pequeño esfuerzo térmico del sustrato y que, por consiguiente, sean adecuadas para uso en sustratos termosensibles tales como, por
15 ejemplo, madera y plástico.

Por lo tanto, existe la necesidad de una composición de revestimiento en polvo que equilibre la capacidad de ser curada a una baja temperatura de, por ejemplo, 60 a 130°C.

20 Además, también es importante que estas composiciones de revestimiento en polvo sean estables químicamente frente al almacenamiento. Por "químicamente estable frente al almacenamiento" se quiere dar a entender que una composición de revestimiento en polvo conserve sus características de curado, incluido el flujo, después del almacenamiento, por ejemplo después de almacenamiento a 20°C durante 2 meses. Con el fin de obtener una composición químicamente estable frente al almacenamiento, se puede utilizar una composición de revestimiento
25 en polvo de dos componentes.

Las características de flujo (flujo) de las composiciones de revestimiento en polvo sobre el sustrato se pueden determinar comparando el flujo del revestimiento con paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI (ACT Test Panels Inc.) a un espesor del revestimiento de aproximadamente 60 µm. La evaluación de la lisura es de 1 a 10,
30 representando 1 el revestimiento más áspero y representando 10 el revestimiento con la mejor lisura.

Se conoce una composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes a partir del documento EP 0 957 141 A1 que describe una mezcla a baja temperatura de un polvo (A) y un polvo (B), en que al menos el polvo (A) incluye una resina de poliéster insaturado y un iniciador de radicales libres para iniciar la polimerización de resinas de poliéster insaturado en la composición de revestimiento en polvo, y el polvo (B) incluye un promotor
35 de la polimerización.

Una desventaja de esta composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes es que el curado a baja temperatura, inferior a 100°C, sigue siendo insuficiente.

40 Por lo tanto, es el objeto de la invención proporcionar una composición de revestimiento en polvo termocurable de dos componentes que pueda ser curada en una medida suficiente a temperaturas inferiores a 100°C.

Este objeto se consigue mediante una composición de revestimiento en polvo termocurable que comprende una mezcla física de un polvo (A) y un polvo (B),

45 en donde el polvo (A) comprende

- un iniciador de radicales térmico, seleccionado del grupo de peroxiésteres, monoperoxycarbonatos y mezclas de los mismos,

en donde el polvo (B) comprende

- un catalizador para el iniciador de radicales térmico, seleccionado del grupo de sales o complejos de Mn, Fe, Cu y mezclas de los mismos,

50 en donde el polvo (A) no comprende un catalizador para el iniciador de radicales térmico, y en donde el polvo (B) no comprende un iniciador de radicales térmico,

en donde en el polvo (A) y/o en el polvo (B) está presente una resina que contiene insaturaciones reactivas,

55 en donde, en el caso de que las insaturaciones reactivas en la resina no sean capaces de reaccionar una con otra después de la iniciación del radical térmico, un co-reticulante seleccionado del grupo de vinil-éteres, metacrilatos, acrilatos, vinil-amidas, itaconatos, ésteres vinílicos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos está presente en el polvo (A) y/o en el polvo (B).

Esta composición de revestimiento en polvo proporciona un revestimiento en polvo que se cura en una medida aceptable a temperaturas por debajo de 100°C.

La solicitud WO 2010/052295 en tramitación, de la misma solicitante, trata de una invención relacionada.

5 Con “cura en una medida aceptable” se quiere dar a entender que el revestimiento en polvo, cuando se cura a lo sumo a 100°C durante a lo sumo 10 minutos, es capaz de resistir al menos 40 frotamientos dobles con acetona (ADR – siglas en inglés).

10 Como una ventaja adicional, la composición de revestimiento en polvo de la invención puede ser ventajosa desde una perspectiva medioambiental.

15 Para el fin de la invención, con un frotamiento doble con acetona (ADR) se quiere dar a entender un movimiento hacia delante y hacia atrás sobre la superficie de un revestimiento que tenga un espesor de aproximadamente 60 µm, utilizando un paño de algodón empapado en acetona, paño de algodón que cubre una cabeza de martillo que tiene un peso de 980 gramos y una superficie específica de contacto con el revestimiento de 2 cm². Cada 20 frotamientos, el paño se empapa en acetona. La medición se continúa hasta que se elimina el revestimiento (y se anota el número de ADRs obtenidos) o hasta que se alcanzan 100 ADRs.

20 Con “termocurable” se quiere dar a entender, dentro del marco de la presente invención, que el curado de la composición de revestimiento en polvo se puede efectuar utilizando calor. Un sistema de iniciación térmico 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 una sola etapa de calentamiento de una composición de revestimiento en polvo sin el uso de un equipo adicional, por ejemplo un equipo que genere luz UV o electrones acelerados, el
25 revestimiento en polvo se puede fundir y curar sobre un sustrato, mientras que con un curado por radiación de una composición de revestimiento en polvo sobre un sustrato se necesitan dos etapas para fundir y curar un revestimiento en polvo sobre un sustrato. En un curado por radiación en dos etapas de este tipo, primeramente la composición de revestimiento en polvo se funde sobre el sustrato utilizando calor, después de lo cual se cura utilizando irradiación UV o por haces de electrones. El curado térmico es especialmente deseable para revestir
30 objetos 3D.

Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo de la presente invención se cura a una temperatura de 60 a 130°C. Más preferiblemente, la temperatura de curado es de al menos 65°C, incluso más preferiblemente de al menos 70°C, por ejemplo de al menos 75°C, por ejemplo de al menos 80°C. Más preferiblemente, la temperatura
35 de curado es a lo sumo de 125°C, incluso más preferiblemente a lo sumo de 120°C, en particular a lo sumo de 115°C, en particular a lo sumo de 110°C, por ejemplo a lo sumo de 105°C o, por ejemplo, a lo sumo de 100°C. En casos especiales, por ejemplo para sustratos que sean más sensibles al calor, puede ser ventajoso curar la composición de revestimiento en polvo a una temperatura incluso menor, por ejemplo a una temperatura menor que 100°C, menor que 95°C, menor que 90°C o incluso menor que 85°C.

40 Con “composición de revestimiento en polvo” se quiere dar a entender una composición que puede aplicarse a un sustrato en forma de un sólido seco (sin disolvente ni otro soporte) finamente dividido que, cuando se funde y fusiona, forma una película continua que se adhiere al sustrato.

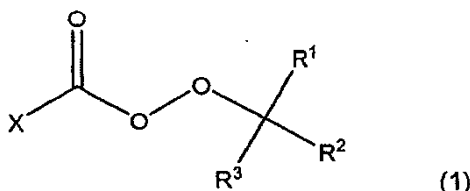
45 Con un “sistema de un componente”, también denominado un sistema 1K, se quiere dar a entender que todos los componentes (reactivos) de la composición de revestimiento en polvo forman parte de un polvo. Esto está en oposición a un sistema de dos componentes tal como se utiliza en esta memoria, también denominado sistema 2K, en donde la composición de revestimiento en polvo está compuesta por al menos dos polvos diferentes con diferentes composiciones químicas, lo cual mantiene físicamente separados a los componentes reactivos. Los al
50 menos dos polvos diferentes se pueden mezclar en una combinación física antes de introducir la composición de revestimiento en polvo en el recipiente de almacenamiento, o se pueden mezclar justo 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 habitualmente de manera que cada uno de los polvos contenga un ingrediente que se necesite para el curado, pero que esté ausente del o de los otros polvos. Esta separación
55 permite la preparación de la composición en polvo individual en un estado calentado (tal como mediante mezclado en masa fundida) sin la iniciación de la reacción de curado.

El curado de la composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención tiene lugar por medio de calor;

es decir, la composición de revestimiento en polvo es termocurable. El iniciador de radicales térmico con ayuda del catalizador para el iniciador de radicales térmico genera, tras el calentamiento, radicales (libres) capaces de iniciar la polimerización de las insaturaciones reactivas en la resina, en combinación con los grupos insaturados en el co-reticulante o la polimerización de las insaturaciones reactivas en las resinas.

Las cantidades de catalizador para el iniciador de radicales térmico y el iniciador de radicales térmico se calculan en base a la cantidad de resina y co-reticulante (el sistema de resina) en la composición de revestimiento en polvo. En otras palabras, con el fin de determinar la cantidad de catalizador para el iniciador de radicales térmico y el iniciador de radicales térmico, el sistema de resina se define como la resina que contiene las insaturaciones reactivas más el co-reticulante, excluidos los aditivos de la composición de revestimiento en polvo habituales tales como pigmentos, cargas.

El iniciador de radicales térmico en la composición de revestimiento en polvo se selecciona del grupo de peroxiésteres, monoperoxycarbonatos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el peróxido es un peroxiéster o un monoperoxycarbonato de fórmula (1)



en donde R^1 , R^2 y R^3 , cada uno independientemente, representa un alquilo, y en donde X representa R^4 o representa OR^4 , en donde R^4 representa un alquilo, un arilo o representa un oligómero o polímero.

Preferiblemente, R^1 , R^2 y R^3 representan, cada uno independientemente, un alquilo de 1 a 6 átomos de C, más preferiblemente representa metilo o etilo. Lo más preferiblemente, el peróxido es un compuesto de fórmula (1), en donde R^1 representa metilo, R^2 representa metilo y R^3 representa etilo o metilo. Preferiblemente, el peróxido es peroxibenzoato de t-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peroxi-(2-etil)-hexanoato de t-amilo o peroxi-2-etilhexil-carbonato de t-butilo.

Preferiblemente, R^4 representa un arilo de 6 a 20 átomos de C, preferiblemente R^4 representa fenilo, o R^4 representa un alquilo de 1 a 20 átomos de C, más preferiblemente representa un alquilo de 6 a 12 átomos de C.

Los peroxiésteres y/o monoperoxycarbonatos de acuerdo con la fórmula (1), adecuados para uso en la composición de la presente invención, son peróxidos que son capaces de iniciar una reacción de reticulación en los radicales con las insaturaciones reactivas en la resina que está presente en la composición de revestimiento en polvo.

Naturalmente, también es posible utilizar mezclas de peróxidos de fórmula (1) en la composición de revestimiento en polvo de la invención.

La cantidad óptima de peróxido de fórmula (1) depende de la elección del metal de transición y del peroxiéster o monoperoxycarbonato, pero se puede determinar fácilmente por parte de una persona experta en la técnica a través de una experimentación rutinaria. Habitualmente, la cantidad de peróxido de fórmula (1) es de al menos 1 mmol de peróxido/kg de resina, preferiblemente de al menos 10, más preferiblemente de al menos 25 mmol de peróxido/kg de resina. Habitualmente, la cantidad de peróxido de fórmula (1) es a lo sumo de 1000, preferiblemente a lo sumo de 500, por ejemplo a lo sumo de 250 o a lo sumo de 200 mmol de peróxido/kg de sistema de resina.

Ejemplos de perésteres incluyen 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), diperoxipivalato de terc.-butilo (Trigonox® 25C75), peroxineoheptanoato de terc.-butilo (Trigonox® 257-C75) y peroxineodecanoato de cumilo (Trigonox® 99-C75). Ejemplos de monopercarbonatos incluyen peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc.-butilo (Trigonox® 117), peroxiisopropilcarbonato de terc.-butilo (Trigonox® BPIC75) y peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc.-amilo (Trigonox® 131). Debe señalarse que Trigonox® es una marca registrada de Akzo Nobel.

El catalizador para el iniciador de radicales térmico se elige del grupo de sales y complejos de Mn, Fe, Cu y mezclas de los mismos. Estos catalizadores son ventajosos desde una perspectiva medioambiental. Lo más preferiblemente, el catalizador para el iniciador de radicales térmico es una sal o complejo de Cu.

5 La parte de sal o complejo de los catalizadores de metales de transición es preferiblemente orgánica, por ejemplo se pueden utilizar sales de metales de transición de ácidos orgánicos o derivados de los mismos, por ejemplo carboxilatos de metales de transición o acetoacetatos de metales de transición, por ejemplo etilhexanoato de metales de transición. Si se utiliza un compuesto de cobre, éste puede estar, por ejemplo, en forma de una sal de cobre⁺ o una sal de cobre²⁺. Si se utiliza un compuesto de manganeso, éste puede estar, por ejemplo, en forma de
10 una sal de manganeso²⁺ o una sal de manganeso³⁺.

La cantidad óptima de catalizador para el iniciador de radicales térmico depende de la elección de catalizador para el iniciador de radicales térmico y del iniciador de radicales térmico, pero puede ser fácilmente determinada por una persona experta en la técnica a través de una experimentación rutinaria. Generalmente, la cantidad de
15 catalizador para el iniciador de radicales térmico se puede elegir en el intervalo de 0,00001 a 25 mmol de catalizador para el iniciador de radicales térmico/kg de sistema de resina.

Dependiendo de la reactividad combinada del iniciador de radicales térmico y del catalizador para el iniciador de radicales térmico, uno o más inhibidores pueden estar opcionalmente presentes en el polvo (A) y/o polvo (B) si la reactividad es demasiado elevada. El inhibidor se puede añadir a la resina, por ejemplo antes, durante o justo después de la síntesis de la resina. Alternativamente, el inhibidor se puede añadir directamente al polvo.
20

Ejemplos de inhibidores se eligen preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas y mezclas de los mismos, más preferiblemente del grupo de radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas y mezclas de los mismos.
25

Ejemplos de compuestos fenólicos incluyen 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 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'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol y 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilen-di-p-cresol.
30

Ejemplos de radicales destacables incluyen 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que también se alude como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que también se alude como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que también se alude como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también llamado 3-carboxi-PROXIL y galvinoxil (2,6-di-terc.-butil- α -(3,5-di-terc.-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-iliden)-p-toliloxi).
35

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

40 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.

Ejemplos de benzoquinonas incluyen benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona y naftoquinona.
45

Otros inhibidores adecuados pueden elegirse, por ejemplo, del grupo de una aluminio-N-nitrosfenil-hidroxilamina, una dietilhidroxilamina y una fenotiazina.

También es posible utilizar una mezcla de los inhibidores (arriba mencionados). Preferiblemente, se utilizan hidroquinonas en calidad de inhibidor. Ejemplos de inhibidores de hidroquinonas (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.
50

Preferiblemente, se utiliza una metilhidroquinona, más preferiblemente 2-metilhidroquinona o una t-butilhidroquinona, más preferiblemente 2-t-butilhidroquinona.
55

La resina contiene insaturaciones reactivas, en que las insaturaciones reactivas son dobles enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo eliminador de electrones. Con insaturaciones reactivas se quiere dar

a entender que los dos enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo eliminador de electrones son reactivos hacia radicales generados por un iniciador de radicales térmico. Para evitar cualquier duda, insaturaciones reactivas no incluyen anillos aromáticos.

- 5 En la composición de revestimiento en polvo de dos componentes está presente una resina que contiene insaturaciones reactivas en el polvo (A) y/o el polvo (B). Naturalmente, también es posible utilizar más de una resina en la composición de revestimiento en polvo de dos componentes.

10 El WPU puede determinarse, por ejemplo, utilizando ¹H-RMN, por ejemplo según se describe en Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 1979, págs. 25-38, o por el método según se describe en esta memoria en la sección experimental. En el método de la sección experimental, el peso por insaturación (WPU – siglas en inglés) se determinó a través de ¹H-RMN en un espectrómetro de RMN Varian de 300 MHz utilizando pirazina como patrón interno.

- 15 Alternativamente, el WPU se puede determinar teóricamente dividiendo el Mn por la cantidad de insaturaciones como se añaden durante la síntesis de la resina y/o del co-reticulante.

20 Ejemplos de resinas adecuadas incluyen poliésteres, poliacrilatos (= resinas acrílicas), poliuretanos, resinas epoxídicas, poliamidas, poliéster-amidas, policarbonatos, poliureas, así como mezclas de los mismos. Preferiblemente, la resina es un poliéster.

25 Las insaturaciones reactivas (los dobles enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo eliminador de electrones) pueden estar presentes en la cadena principal de la resina, colgando de la (cadena principal de la) resina, en el extremo de la resina o en una combinación de estas localizaciones. Preferiblemente, en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención se utilizan resinas con insaturaciones reactivas basadas en ácido fumárico, ácido maleico y/o ácido itacónico, más preferiblemente resinas con insaturaciones reactivas basadas en ácido fumárico y/o ácido maleico.

30 Se describen más adelante ejemplos de la forma de introducir la insaturación reactiva en la resina.

Poliésteres son generalmente productos de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos.

35 Ejemplos de ácidos policarboxílicos que se pueden utilizar 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 hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos ácidos ilustrativos se pueden utilizar en su forma de ácido o, en los casos en que estén disponibles, en forma de sus anhídridos, cloruros de acilo o ésteres de alquilo inferior. También se pueden utilizar mezclas de ácidos. Además, se pueden utilizar ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y ε-caprolactona.

45 Polialcoholes, en particular dioles, se pueden hacer reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus análogos según se describe antes 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 hidroxipiválico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)tríciclo[5,2,1,0]decano (= triciclodecano dimetilol) y 2,3-butenodiol.

50 Para obtener poliésteres ramificados se pueden utilizar alcoholes trifuncionales o de mayor funcionalidad (juntos: polioles) o ácidos. Ejemplos de polioles y poliacidos adecuados son glicerol, hexanotriol, trimetiloetano, trimetilolpropano, pentaeritritol y ácido trimelítico.

55 Para bloquear la cadena de polímero se pueden utilizar ácidos monofuncionales, por ejemplo ácido para-terc.-butilbenzoico, ácido benzoico, ácido meta-toluílico, ácido cinámico, ácido crotónico.

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

la ramificación, puede estar presente trimetilolpropano en el poliéster.

5 Los poliésteres se pueden preparar por métodos de polimerización habituales, generalmente conocidos, mediante esterificación y/o transesterificación o mediante esterificación y/o transesterificación a través del uso de una enzima. Por ejemplo, si se necesita, se pueden utilizar catalizadores de esterificación habituales tales como, por ejemplo, dihidróxido de butil-cloro-estaño, óxido de dibutil-estaño, titanato de tetrabutilo o ácido butil-estannico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación utilizados son habitualmente de alrededor de 0,1% en peso, basado en el peso total del poliéster.

10 Las condiciones de preparación del poliéster y la relación COOH/OH se pueden elegir de modo que se obtengan puntos finales que tengan un índice de acidez o un índice de hidroxilo que esté dentro del intervalo de valores pretendido.

15 Preferiblemente, la viscosidad de la resina de poliéster está en el intervalo de 2 a 30 Pa.s, según se mide a 160°C utilizando el método según se describe en esta memoria.

20 La resina también puede ser un poliacrilato, también conocida como resina acrílica. Generalmente, una resina acrílica se basa en ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, opcionalmente en combinación con estireno. Estos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico pueden reemplazarse por ácidos (met)acrílicos hidroxilo- o glicidilo-funcionales. Ejemplos de ésteres alquílicos del 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.

25 Para obtener una resina acrílica con una funcionalidad hidroxilo, la resina acrílica contiene un ácido (met)acrílico hidroxilo-funcional, preferiblemente en combinación con ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico hidroxilo-funcionales incluyen (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo.

30 Para obtener una resina acrílica con una funcionalidad glicidilo, la resina acrílica contiene ésteres de ácido (met)acrílico glicidilo-funcionales, preferiblemente en combinación con ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico glicidilo-funcionales incluyen metacrilato de glicidilo.

Claramente, también es posible sintetizar resinas acrílicas tanto con funcionalidad hidroxilo como glicidilo.

35 Los poliuretanos se pueden preparar, por ejemplo, utilizando una reacción de poliadición habitual, generalmente conocida, de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en presencia, si se necesita, de un catalizador y otros aditivos.

40 Por ejemplo, si se necesita, se pueden utilizar 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 se encuentran habitualmente en torno a 0,01% en peso, basado en el peso total de la resina.

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

50 Ejemplos de isocianatos que se pueden utilizar en la preparación de poliuretanos incluyen diisocianatos, por ejemplo tolueno 2,4-disocianato, tolueno 2,6-diisocianato, 4,4'-difeníl-metano-diisocianato, 2,4'-difeníl-metano-diisocianato, 2,2'-difeníl-metano-diisocianato, hexametilen-diisocianato, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato), m-tetrametilxileno-diisocianato, dicitlohexilmetano 4,4'-diisocianato, naftaleno 1,5-diisocianato o 1,4-diisocianatobenceno; y triisocianatos, por ejemplo trifenílmetano-4,4',4"-triisocianato.

55 La resina también puede ser un poliepóxido, también conocida como resina epoxídica. Resinas epoxídicas se pueden preparar, por ejemplo, a partir de compuestos fenólicos en combinación con epiclorhidrinas, dando como resultado resinas epoxídicas tales como, por ejemplo, un bisfenol-A-diglicidil-éter tal como está comercialmente disponible como Epicote® 1001 o un epóxido novolaca.

Las poliamidas se pueden preparar, por ejemplo, mediante 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 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-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,12-dodecilendiamina, 1,4-ciclohexanobismetilamina, piperazina, p-xililendiamina y/o m-xililendiamina. La poliamida también se puede ramificar utilizando componentes de ramificación. Ejemplos adecuados de componentes de ramificación incluyen aminas, por ejemplo di-alquilen-triaminas tales como, por ejemplo, di-etilen-triamina o di-hexametilen-triamina; di-alquilen-tetraminas o di-alquilen-pentaminas; 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.

Poliéster-amidas son resinas que contienen tanto enlaces éster (como en un poliéster) como enlaces amida (como en una poliamida) y se pueden preparar, por ejemplo, a partir de monómeros mono-, di-, tri- o poli-funcionales tales como monómeros con funcionalidad ácido carboxílico, monómeros con funcionalidad hidroxilo, monómeros con funcionalidad amina y/o monómeros que tienen una combinación de cualquiera de una de estas funcionalidades.

En principio, se puede utilizar cualquier policarbonato hidroxilo-funcional sólido. Policarbonatos hidroxilo-funcionales están comercialmente disponibles de diversas fuentes.

Polímeros pueden prepararse, por ejemplo, utilizando reacciones de poliadición habituales, generalmente conocidas, de un (poli)isocianato con una (poli)amina en presencia, si se necesita, de un catalizador y otros aditivos similares a los que se describe antes para poliuretanos. (Poli)aminas adecuadas para la preparación de poliureas incluyen las que se ejemplifican anteriormente para las poliamidas. (Poli)isocianatos adecuados para la preparación de poliureas incluyen los que se ejemplifican antes para los poliuretanos.

La insaturación reactiva se puede constituir en la cadena principal de la resina, por ejemplo haciendo reaccionar un monómero hidroxilo-funcional (tal como los polialcoholes antes mencionados) con un ácido o anhídrido carboxílico insaturado tal como, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido mesacónico. Resinas en las que es posible constituir una insaturación reactiva en la cadena principal haciendo reaccionar un monómero hidroxilo-funcional con un ácido carboxílico insaturado son, por ejemplo, poliésteres.

También, la insaturación reactiva se puede conectar a un grupo lateral en la resina, haciendo reaccionar un grupo colgante epóxido-funcional en la resina, por ejemplo un acrilato glicidilo-funcional, 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.

También, la insaturación reactiva se puede conectar a un grupo lateral en la resina, haciendo reaccionar un grupo colgante hidroxilo-funcional en la resina, por ejemplo, un acrilato hidroxilo-funcional, 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.

También es posible conectar la insaturación reactiva al extremo (o extremos) de la resina, por ejemplo haciendo reaccionar un grupo terminal hidroxilo-funcional, epóxido-funcional o amina-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 tenga un grupo terminal hidroxilo, amino o glicidilo se puede hacer reaccionar con ácidos carboxílicos de este tipo.

También, o alternativamente, resinas hidroxilo- o amina-funcionales se pueden modificar con compuestos hidroxilo-funcionales que contengan la insaturación reactiva a través de la reacción con un diisocianato, formando uretano y/o enlaces urea. Esta modificación se puede realizar tanto en grupos hidroxilo colgantes como en grupos hidroxilo terminales.

El peso por insaturación (WPU), según se determina utilizando $^1\text{H-RMN}$, es habitualmente 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 preferible mayor que 250 g/mol, por ejemplo mayor que 500 g/mol.

5 En el caso de una resina amorfa, la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina es preferiblemente de al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C. Preferiblemente, la resina es un poliéster que tiene una Tg de al menos 40, preferiblemente de al menos 45°C y/o una Tg de a lo sumo 65°C, preferiblemente de a lo sumo 60°C, por ejemplo de a lo sumo 55°C, por ejemplo de a lo sumo 50°C.

10 La cantidad de grupos ácido en una resina se determina mediante la titulación de los grupos ácido/anhídrido mediante KOH. La cantidad de grupos ácido se expresa como el índice de acidez (AV – siglas en inglés) en mg de KOH/g de resina.

15 La cantidad de grupos hidroxilo en una resina se determina mediante la titulación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la retro-titulación con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el índice de hidroxilo (índice OH u OHV) en mg de KOH utilizado por g de resina.

20 Una resina se clasifica como ácido-funcional en el caso de que el índice de hidroxilo sea menor que el índice de acidez. En el caso de que se desee una resina carboxílica funcional, el índice de hidroxilo de la resina es habitualmente menor que 10 mg de KOH por g de resina.

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

25 El índice de hidroxilo de la resina en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención está habitualmente en el intervalo de 0 a 70 mg de KOH por g de resina.

30 Se desea tener una resina, preferiblemente un poliéster, con un índice de acidez menor que 10, preferiblemente menor que 5 mg de KOH por g de resina en el caso de que se utilice un co-reticulante de vinil-éter o éster vinílico en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención. En el caso de que se utilice un co-reticulante distinto a un vinil-éter o un éster vinílico, el índice de acidez de la resina, preferiblemente un poliéster, puede oscilar entre 0 y 250, por ejemplo entre 0 y 60 mg de KOH por g de la resina.

35 El peso molecular medio numérico (Mn) de la resina no es, en principio, crítico y puede ser, por ejemplo, de 1.000 a 20.000 Da. Preferiblemente, el Mn de la resina es de al menos 1.500 Da, por ejemplo de al menos 2.000 Da y/o preferiblemente a lo sumo de 8.000, por ejemplo a lo sumo de 4.000 Da en el caso de una resina amorfa, y/o preferiblemente a lo sumo de 15.000 Da en el caso de una resina cristalina. Preferiblemente, la resina es un poliéster con un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 1.500 a 8.000, por ejemplo en el intervalo de 2.100 a 4.000 Da.

40 En el caso de que las insaturaciones reactivas en las resinas no sean capaces de reaccionar una con otra después de la iniciación de radicales, un co-reticulante, co-reticulante que tiene la capacidad de reaccionar con las insaturaciones reactivas en la resina después de la iniciación de radicales, está presente en el polvo (A) y/o el polvo (B). El co-reticulante que tiene la capacidad de reaccionar con las insaturaciones reactivas en la resina después de la iniciación de radicales es un compuesto que tiene dobles o triples enlaces carbono-carbono.

45 Ejemplos de co-reticulantes adecuados incluyen los seleccionados del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, vinil-éteres, vinil-amidas, itaconatos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos, preferiblemente el co-reticulante se elige del grupo de ésteres vinílicos, vinil-éteres y mezclas de los mismos.

50 Un acrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto acrilato (véase la fórmula (2) en la Tabla 1). Un metacrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto metacrilato (véase la fórmula (3) en la Tabla 1). Ejemplos de (met)acrilatos líquidos incluyen dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol y metacrilato de hidroxipropilo. Ejemplos de otros (met)acrilatos son como los que se dan en esta memoria (véase, por ejemplo, la parte sobre una resina modificada con (met)acrilato). Dado que las resinas que contienen insaturaciones basadas en ácido (met)acrílico pueden homopolimerizarse, se puede utilizar una resina basada en ácido (met)acrílico en combinación con un oligómero o polímero que contiene insaturaciones basadas en ácido (met)acrílico en calidad de un co-reticulante.

Un éster vinílico es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto éster vinílico (véase la fórmula (4) en la Tabla 1). Ejemplos de ésteres vinílicos incluyen ésteres vinílicos mono-funcionales, por ejemplo éster vinílico del ácido esteárico, éster vinílico del ácido palmítico, éster vinílico del ácido benzoico, éster vinílico del ácido láurico, éster vinílico del ácido hexanoico, éster vinílico del ácido pivalico, éster vinílico del ácido oleico, éster vinílico del ácido metacrílico, éster vinílico del ácido decanoico, éster vinílico del ácido bromoacético, éster vinílico del ácido mirístico, éster vinílico del ácido valérico, éster vinílico del ácido nonanoico, éster vinílico del ácido heptanoico, éster vinílico del ácido fenilacético, éster (di)vinílico del ácido maleico, éster vinílico del ácido undecanoico, éster vinílico del ácido yodo-acético, éster vinílico del ácido 2-naftoico, éster vinílico del ácido 3-cloro-butírico, éster vinílico del ácido 4-cloro-butírico y éster vinílico del ácido 2-cloro-butírico, ésteres vinílicos di-funcionales tales como, por ejemplo éster divinílico del ácido adípico, éster divinílico del ácido fumárico, éster divinílico del ácido sebácico, éster divinílico del ácido ftálico y éster divinílico del ácido tereftálico; y ésteres vinílicos polifuncionales, por ejemplo éster trivinílico del ácido trimelítico.

Un vinil-éter es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto vinil-éter (véase la fórmula (5) en la Tabla 1). El co-reticulante en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención es, por ejemplo, un vinil-éter. Ejemplos de vinil-éteres líquidos incluyen vinil-éteres mono(alcohol)funcionalizados, por ejemplo etil-vinil-éter, 4-hidroxibutil-vinil-éter, 2-hidroxietil-vinil-éter, dietilenglicol-monovinil-éter o 4-(hidroxi-metil)-ciclohexil-metil-vinil-éter (1,4-ciclohexanodimetanol-vinil-éter); divinil-éteres de alcohol-funcionalizados tales como, por ejemplo, butanodiol-divinil-éter, dietilenglicol-divinil-éter, trietilenglicol-divinil-éter, tetraetilenglicol-divinil-éter, poli-THF[®] 290-divinil-éter, hexanodiol-divinil-éter, 1,4-ciclohexanodimetanol-divinil-éter; trivinil-éteres alcohol-funcionalizados, por ejemplo trimetilolpropano-trivinil-éter, 1,2,4-trivinilciclohexano; y vinil-éteres mono-amino- funcionales, por ejemplo 3-amino-propil-vinil-éter.

Por ejemplo, un vinil-éter se puede preparar a partir de un éster dimetilico y un vinil-éter hidroxifuncional bajo la formación de un vinil-éter-éster.

Ejemplos de vinil-éteres amorfos o semi-cristalinos incluyen vinil-éter-uretanos, vinil-éter-poliéster-uretanos, vinil-éter-ureas y vinil-éter-poliéster-ureas. La parte poliéster de un vinil-éter-poliéster-uretano es generalmente un producto de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos, y puede tener los mismos monómeros y puede sintetizarse de manera análoga a la síntesis de poliésteres según se describe arriba. La parte de poliéster de vinil-éter-poliéster-uretano puede estar saturada o insaturada, y puede ser similar a la resina.

Con el fin de preparar un vinil-éter-uretano, se puede hacer reaccionar un isocianato con un vinil-éter hidroxifuncional y/o un polialcohol. Para preparar un vinil-éter-poliéster-uretano, se puede hacer reaccionar un isocianato con un vinil-éter hidroxifuncional y un poliéster hidroxifuncional (por ejemplo un poliéster según se describe arriba). Estas reacciones son reacciones de poliadición habituales, generalmente conocidas, de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol, en presencia, si se necesita, de un catalizador y de otros aditivos. Algunos ejemplos de catalizadores, otros aditivos, polialcoholes e isocianatos se proporcionan en esta memoria (véase, por ejemplo, la parte de poliuretanos).

Ejemplos de vinil-éteres incluyen también vinil-éter-poliésteres que se pueden preparar, por ejemplo, a partir de poliésteres ácido-funcionales (por ejemplo, según se ejemplifica en esta memoria) con vinil-éteres hidroxifuncionales (por ejemplo según se ejemplifica en esta memoria). Naturalmente, también es posible preparar vinil-éter-poliésteres a través de transesterificación de poliésteres hidroxifuncionales o alquil-funcionales con vinil-éteres hidroxifuncionales.

Una vinilamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto vinilamida (véase la fórmula (6) en la Tabla 1).

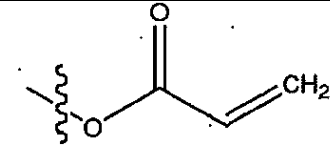
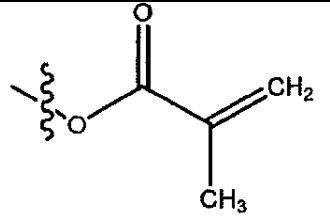
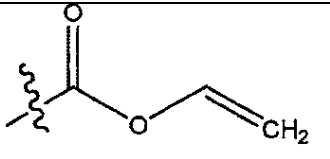
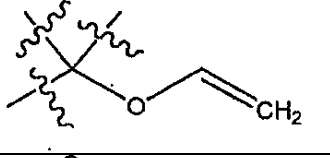
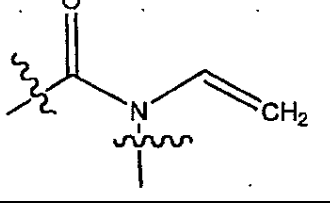
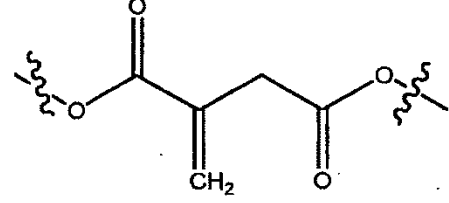
Un itaconato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto itaconato (véase la fórmula (7) en la Tabla 1). Ejemplos de itaconatos líquidos incluyen itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo. Ejemplos de itaconatos sólidos incluyen itaconato de dimetilo. Ejemplos de itaconatos amorfos se proporcionan arriba (véase, por ejemplo, la parte en una resina modificada con monoésteres de ácido itacónico o ácido itacónico). Dado que pueden homopolimerizarse las resinas que contienen insaturaciones basadas en ácido itacónico, se puede utilizar una resina que contenga insaturaciones basadas en ácido itacónico en combinación con un oligómero o polímero que contenga insaturaciones basadas en ácido itacónico en calidad de un co-reticulante.

Una enamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto enamina (véase la fórmula (8) en la Tabla 1).

5 Según 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.

Tabla 1. El co-reticulante para uso en la composición de la presente invención se elige del grupo de monómeros, oligómeros o polímeros que comprenden uno o más de los siguientes restos: restos (met)acrilato, éster vinílico,

10 vinil-éter, vinil-amida, itaconato y/o enamina. Los puntos de fijación de los restos se indican con $\frac{\text{S}}{\text{S}}$.

| Fórmula estructural | Nombre |
|--|----------------|
|  <p>(2)</p> | acrilatos |
|  <p>(3)</p> | metacrilato |
|  <p>(4)</p> | éster vinílico |
|  <p>(5)</p> | vinil-éter |
|  <p>(6)</p> | vinil-amida |
|  <p>(7)</p> | itaconato |



5 En el caso de que los dobles enlaces carbono-carbono directamente conectados a un grupo eliminador de electrones en la resina sean capaces de reaccionar con la propia resina (es decir, la resina es homopolimerizable), como puede ser el caso para algunas resinas que contienen restos acrilato, metacrilato o itaconato, la resina y el co-reticulante pueden contener los mismos restos y, en una realización especial, la presencia de un co-reticulante separado es, por lo tanto, opcional, y la resina y el co-reticulante pueden ser los mismos.

10 En el caso de que la resina sea incapaz de una homopolimerización, necesita estar presente un co-reticulante separado para obtener el curado. Sin duda alguna, dentro del marco de la invención, una resina puede homopolimerizarse si las insaturaciones reactivas en la resina son capaces de reaccionar una con otra después de la iniciación de radicales por parte del iniciador de radicales térmico.

15 El co-reticulante separado puede ser (semi-)cristalino o amorfo. También se puede utilizar un co-reticulante líquido. Preferiblemente, el co-reticulante es no volátil a las temperaturas y presiones utilizadas cuando se procesa, aplica y almacena la composición de revestimiento en polvo.

20 El peso por insaturación del co-reticulante, según se determina utilizando $^1\text{H-RMN}$, es preferiblemente menor que 870 g/mol, por ejemplo menor que 680 g/mol, por ejemplo menor que 650 g/mol, por ejemplo menor que 630 g/mol y/o preferiblemente mayor que 70, más preferiblemente mayor que 100, por ejemplo mayor que 150 g/mol. El Mn del co-reticulante no es crítico y puede variar entre amplios intervalos, por ejemplo el Mn puede oscilar entre 100 y 20.000 Da.

25 La cantidad de co-reticulante utilizada en la composición de revestimiento en polvo no es, en principio, crítica, especialmente si se utiliza una resina homopolimerizable. En el caso de que la resina no sea capaz de homopolimerización, por ejemplo la relación molar de las insaturaciones en el co-reticulante y las insaturaciones en la resina pueden oscilar entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Preferiblemente, en este caso, se utilizan cantidades aproximadamente equimolares de insaturaciones en el co-reticulante y la resina.

30 En una realización de la invención, la resina que contiene las insaturaciones reactivas y el co-reticulante opcional están presentes tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).

35 En otra realización de la invención, el inhibidor de hidroquinona está presente tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).

Todavía en otra realización de la invención, la resina que contiene las insaturaciones reactivas, el co-reticulante opcional y el inhibidor de hidroquinona están presentes tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).

40 La preparación de composiciones revestimiento en polvo se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (págs. 224-300; 1991, John Wiley).

45 Un modo habitual de preparar un polvo consiste en mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la pre-mezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un producto extrudido, enfriar el producto extrudido obtenido hasta que solidifique y desmenuzarlo en gránulos o escamas se muelen adicionalmente para reducir el tamaño de partículas, seguido de una clasificación apropiada para obtener un polvo de un tamaño de partículas correcto.

Para obtener una composición de revestimiento en polvo de dos componentes, se mezclan físicamente al menos dos polvos.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo de dos componentes de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de:

- 5 (a) formar el polvo (A) utilizando un método según se conoce per se
- (b) formar el polvo (B) utilizando un método según se conoce per se
- (c) mezclar físicamente el polvo (A) y el polvo (B) para formar la composición de revestimiento en polvo de dos componentes.

10 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

- 1) aplicar una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención a un sustrato de modo que el sustrato sea parcial o totalmente revestido con un revestimiento,
- 2) calentar el sustrato parcial o totalmente revestido, obtenido, durante un tiempo y a una temperatura tales que el revestimiento se cure al menos parcialmente.

15 La composición de revestimiento en polvo de la presente invención se puede aplicar utilizando las técnicas conocidas a la persona experta en la técnica, por ejemplo utilizando pulverización electrostática o lecho fluido electrostático.

20 El calentamiento del sustrato revestido se puede hacer utilizando métodos convencionales tal como con una estufa de convección y/o con una lámpara (N)IR. Para calentar el sustrato se puede utilizar incluso un equipo de microondas.

25 El tiempo durante el cual el revestimiento se cura al menos parcialmente, es preferiblemente inferior a 60 minutos y, habitualmente, superior a 1 minuto en caso de que se utilice una estufa de convección para calentar el revestimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado es inferior a 40 minutos en el caso de que se utilice una estufa de convección para calentar el revestimiento.

30 La temperatura a la cual se cura el revestimiento es preferiblemente inferior a 130°C y, habitualmente, es superior a 60°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es inferior a 120°C, más preferiblemente inferior a 110°C, lo más preferiblemente inferior a 100°C, lo más preferiblemente inferior a 95°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es de al menos 65°C, más preferiblemente de 70°C, incluso más preferiblemente de al menos 75°C.

35 La composición de revestimiento en polvo de la presente invención puede contener, opcionalmente, los aditivos habituales tales como, por ejemplo, cargas/pigmentos, agentes desgasificantes, agentes de flujo o estabilizadores (de la luz). Debe señalarse que ninguno de estos aditivos habituales se considera compuestos de metales de transición. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk® 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos, silicatos, carbonatos o sulfatos de metales. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores UV tales como, por ejemplo, fosfonitos, tioéteres o HALS (estabilizadores de la luz de amina estéricamente impedida). Ejemplos de agentes desgasificantes incluyen benzoina y bisbenzoato de ciclohexano-

40 dimetanol. También se pueden añadir otros aditivos tales como aditivos para mejorar la susceptibilidad de carga triboeléctrica.

45 En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que está total o parcialmente revestido con un revestimiento en polvo basado en la composición de revestimiento en polvo termocurable de acuerdo con la presente invención.

En una realización de la invención, el sustrato es un sustrato no sensible al calor, por ejemplo vidrio, material cerámico, panel de cemento con fibras, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero. En otra realización de la invención, el sustrato es un sustrato sensible al calor. Por lo tanto, la invención se refiere también al uso de una

50 composición de revestimiento en polvo de la invención para revestir un sustrato sensible al calor, preferiblemente madera.

Sustratos sensibles al calor incluyen sustratos de plástico, sustratos de madera, por ejemplo madera maciza tal como, por ejemplo: madera dura, madera blanda, madera contrachapada, chapado, panel en partículas, panel de fibras de baja densidad, panel de fibras de densidad media y panel de fibras de alta densidad, laminados de

55 madera OSB (siglas inglesas de tablero de virutas orientadas), aglomerado y otro sustrato en el que la madera es un constituyente importante tal como, por ejemplo, sustratos de madera cubiertos con película, madera tratada mediante ingeniería, madera modificada con plástico, sustratos plásticos o compuestos plásticos de madera (WPC

– siglas en inglés); sustratos con fibras celulósicas, por ejemplo tableros o sustratos de papel; sustratos textiles y de cuero.

5 Otros sustratos sensibles al calor incluyen objetos que son una combinación de un sustrato de metal con una parte sensible al calor tal como mangueras de plástico, partes de metales pesados, burletes, por ejemplo marcos de aluminio con burletes térmicos.

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

15 Otros sustratos que son particularmente adecuados para el revestimiento con el revestimiento en polvo de la invención son aquellos en los que se desea una baja temperatura de curado para una producción eficaz tal como piezas de metal pesado.

20 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con la invención para revestir total o parcialmente un sustrato.

También, la invención se refiere al uso de una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención en forma de una capa de pintura, imprimación o capa superior.

25 Mercados de revestimiento de madera específicos en los que se puede utilizar la composición de revestimiento en polvo de la invención incluyen muebles domésticos tales como mesas, sillas, armarios, muebles para dormitorio y baño, muebles de oficina, muebles de contrato tales como muebles para escuelas e infantiles, muebles para hospitales, muebles para restaurantes y hoteles, armarios y muebles de cocina, paneles (planos) para diseño interior, ventanas y puertas de interiores y exteriores, marcos de ventana y marcos de puerta para interiores y exteriores, enlucidos para exteriores e interiores y solados de madera.

30 Mercados de revestimientos plásticos específicos en los que se puede utilizar la composición de revestimiento en polvo de la invención incluyen aplicaciones para automóviles tales como partes interiores para coches, tapacubos, parachoques, piezas bajo el capó, solado flexible, artículos de deporte, productos cosméticos, aplicaciones audiovisuales tales como televisores, carcasas para ordenador, teléfonos, aplicaciones domésticas y antenas parabólicas.

EJEMPLOS

40 La invención se explica con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

Sección experimental

Síntesis y aplicación del revestimiento en polvo

Tabla 2: Productos químicos

| Nombre químico | Nombre comercial | Descripción o uso |
|---|--|-------------------|
| Neopentilglicol | | Monómero |
| Trimetilol-propano | | Monómero |
| Ácido tereftálico | | Monómero |
| Ácido fumárico | | Monómero |
| Carbonato de etileno | | Monómero |
| Peroxibenzoato de terc.-butilo | Trigonox® C de Akzo Nobel | Iniciador |
| Terc.-butil-hidroquinona | | Iniciador |
| Bis(2-etilhexanoato) de cobalto, también conocido como octanoato de cobalto | COMMET® Octanoato de Cobalto de De Monchy International B.V. | Acelerador |
| Naftenato de cobre Harcat | | Acelerador |
| Bis-(4-vinil-oxi-butil)-hexametilendiuretano | URACROSS® p3307 DE dsm | Co-reticulante |
| | BYK® 361-N de Byk | Agente de flujo |

Síntesis de resinas: Proceso general

Los productos químicos utilizados en los siguientes ejemplos se describen en la Tabla 2.

5

Síntesis de la resina (resina A)

Un recipiente de reacción equipado con termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se cargó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) se listan en la Tabla 3. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno por encima de la mezcla de reacción al tiempo que la temperatura se elevó hasta 220°C. Subsiguientemente, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C, seguido de esterificación a 220°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió hasta 205°C. La tercera etapa de la preparación del poliéster se llevó a cabo a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó a menos de 5 mg de KOH/g de resina a través de la reacción de los grupos ácido restantes de la resina con carbonato de etileno. La cantidad utilizada dependía del índice de acidez antes de la adición.

10

15

Análisis de la resina:

5 Mediciones de la temperatura de transición vítrea (Tg) (punto de inflexión) y mediciones de la temperatura de fusión se llevaron a cabo a través calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un aparato Mettler Toledo, TA DSC821, en una atmósfera de N₂ y a una tasa de calentamiento de 5°C/min. Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo a 160°C en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). Se utilizó un husillo de 30 mm. La velocidad de cizalla aplicada era 70 s⁻¹. Los índices de acidez y de hidroxilo de las resinas se determinaron por titulación de acuerdo con las normas ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

10 El peso por insaturación (WPU) se determinó a través de ¹H-RMN en un espectrómetro de RMN Varian de 300 MHz utilizando pirazina como patrón interno. Los espectros registrados se analizaron por completo con un software ACD y se calcularon las áreas pico de todos los picos.

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

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

15 W_{pir} y W_{resina} son los pesos de pirazina (es el patrón interno) y de resina, respectivamente, expresados en las mismas unidades. MW_{pir} es el peso molecular de pirazina (= 80 g/mol). A_{C=C} es el área pico para los hidrógenos fijados a los dobles enlace carbono-carbono (componente C=C) de las insaturaciones reactivas en la resina; N_{C=C} es el número de hidrógenos de ese componente C=C particular. A_{pir} es el área pico de pirazina y N_{pir} es el número de hidrógenos (= 4).

Tabla 2: Síntesis y propiedades de la resina utilizada

| | |
|--|-----------------------|
| Resina N° | A |
| Monómeros | Cantidad (% en moles) |
| Neopentilglicol | 47,9 |
| Trimetilol-propano | 3,7 |
| Ácido tereftálico | 37,5 |
| Ácido fumárico | 10,9 |
| Carbonato de etileno | X |
| Caracterización de la resina | |
| Peso por insaturación (WPU) (teórico) | 1028 |
| Peso por insaturación (WPU) (medido con RMN) | 1130 |
| Mn (teórico) | 2723 |
| Índice de hidroxilo (mg de KOH/g) | 42,7 |
| Índice de acidez (mg de KOH/g) | 3,1 |
| Tg (°C) | 46,5 |
| Viscosidad a 160°C (Pa.s) | 21,2 |

25 Preparación de la composición de revestimiento en polvo, aplicación y análisis:

Las composiciones de la composición de revestimiento en polvo sometida a ensayo se proporcionan en las tablas que figuran más adelante. Los componentes se extrudieron a 60°C utilizando una extrusora Prisma Twin Sucre (200 rpm, par > 90%). El producto extrudido se molió y tamizó; las fracciones tamizadas menores que 90 micras se utilizaron como una composición de revestimiento en polvo. Los dos polvos x.1 y x.2 se mezclaron en seco en una relación 1:1. Las composiciones de revestimiento en polvo mezcladas en seco se aplicaron con una pistola de pulverización de aplicación en polvo corona sobre un panel de aluminio ALQ y se curaron a diversas temperaturas durante 10 minutos en una estufa de convección. (Heraud UT 6120). El espesor de la capa de revestimiento aplicado era de aproximadamente 60 µm.

35 Dobles frotamientos con acetona

Los dobles frotamientos con acetona (ADR) se llevaron a cabo según se describe en esta memoria para determinar el curado.

Preparación de la composición de revestimiento en polvo

5 La relación resina : co-reticulante se elige 1:1 en base a una insaturación molar. La cantidad de iniciador en el sistema de iniciación se basa en el peso total del sistema de resina (p. ej. x moles de iniciador por kg de sistema de resina). La cantidad de inhibidor en el sistema de iniciación se basa en el peso total del sistema de resina. La cantidad de acelerador en el sistema de iniciación se basa en el peso total del sistema de resina (p. ej. 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 revestimiento en polvo total.

Ejemplo 1 y experimentos comparativos A-

15 Se prepararon revestimientos en polvo de 2 componentes empleando las composiciones que se describen a continuación. Los polvos x.1 y x.2 se mezclaron en forma de una mezcla seca y se aplicaron en forma de polvo.

Tabla 3

| | 1.1 | 1.2 | A.1 | A.2 |
|---|--|--|--|--|
| Resina | A | A | A | A |
| Co-reticulante | Hurracos® P3307 | Hurracos® P3307 | Hurracos® P3307 | Hurracos® P3307 |
| Inhibidor | Terc.-butil hidroquinona 500 ppm | Terc.-butil hidroquinona 500 ppm | Terc.-butil hidroquinona 500 ppm | Terc.-butil hidroquinona 500 ppm |
| Iniciador | Trigonox® C 155 mmol/kg | | Trigonox® C 155 mmol/kg | |
| Acelerador Etilhexanoato de cobalto (10% de Co) | | | | 6 mmol/kg |
| Acelerador Naftenato de cobre (8% de Cu) | | 6 mmol/kg | | |
| Agente de flujo Byk® 361-N | 0,5% en peso | 0,5% en peso | 0,5% en peso | 0,5% en peso |
| | | | | |
| ADR alcanzados a 80°C | | 40 | | 20 |
| ADR alcanzados a 90°C | | 95 | | 30 |

20 Como se puede observar a partir de la tabla anterior, la composición de la invención que comprende una sal o complejo de Cu como un catalizador para el iniciador de radicales proporciona un revestimiento en polvo que tiene un mejor curado a bajas temperaturas (tal como se puede observar a partir de la cantidad de ADRs alcanzada) en comparación con una composición que comprende una sal o complejo de Co como catalizador para el iniciador de radicales.

25 Además de ello, desde un punto de vista medioambiental, se desea utilizar una sal o complejo de Cu, Fe o Mn más que una sal o complejo de Co.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento en polvo termocurable que comprende una mezcla física de un polvo (A) y un polvo (B), en donde el polvo (A) comprende
- 5 - un iniciador de radicales térmico, seleccionado del grupo de peroxiésteres, monoperoxycarbonatos y mezclas de los mismos,
 en donde el polvo (B) comprende
- un catalizador para el iniciador de radicales térmico, seleccionado del grupo de sales o complejos de Mn, Fe, Cu y mezclas de los mismos,
- 10 en donde el polvo (A) no comprende un catalizador para el iniciador de radicales térmico, y en donde el polvo (B) no comprende un iniciador de radicales térmico,
 en donde en el polvo (A) y/o en el polvo (B) está presente una resina que contiene insaturaciones reactivas,
 en donde, en el caso de que las insaturaciones reactivas en la resina no sean capaces de reaccionar una con otra después de la iniciación del radical térmico, un co-reticulante seleccionado del grupo de vinil-éteres, metacrilatos, acrilatos, vinil-amidas, itaconatos, ésteres vinílicos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos está presente en el
- 15 polvo (A) y/o en el polvo (B).
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador para el iniciador de radicales es una sal o complejo de Cu.
- 20
3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde está presente un inhibidor en el polvo (A) y/o el polvo (B).
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el inhibidor es un inhibidor de hidroquinona.
- 25
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el inhibidor de hidroquinona se selecciona del grupo de metilhidroquinonas y t-butilhidroquinonas.
6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la resina contiene insaturaciones reactivas basadas en ácido maleico y/o ácido fumárico.
- 30
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la resina es un poliéster preparado a partir de al menos los siguientes monómeros: ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol.
- 35
8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el co-reticulante se elige del grupo de vinil-éteres, ésteres vinílicos y mezclas de los mismos.
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la resina que contiene las insaturaciones reactivas y el co-reticulante opcional están presentes tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).
- 40
10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-9, en donde el inhibidor de hidroquinona está presente tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).
11. Procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende las etapas de:
- 45 (a) formar el polvo (A)
 (b) formar el polvo (B)
 (c) mezclar físicamente el polvo (A) y el polvo (B) para formar la composición de revestimiento en polvo de dos componentes.
- 50
12. Procedimiento para revestir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:
- 1) aplicar a un sustrato una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para obtener un sustrato revestido,
 2) calentar el sustrato revestido.
- 55
13. Sustrato que está total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

14. Uso de una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para revestir un sustrato sensible al calor.

5 15. Uso de una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el sustrato sensible al calor es madera.