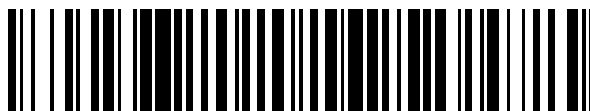


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 144**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2011 E 11754378 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2616495**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento en polvo mejoradas y método para recubrir un sustrato, tal como un sustrato térmicamente sensible**

30 Prioridad:

27.10.2010 EP 10013997

14.09.2010 EP 10380116

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

04.11.2014

73 Titular/es:

ARKEMA COATINGS RESINS S.A.U. (100.0%)

Avenida de Burgos, 12

28036 Madrid, ES

72 Inventor/es:

GRAU, ENRIQUE y

CASADEVALL, LLUIS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 518 144 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

Composiciones de recubrimiento en polvo mejoradas y método para recubrir un sustrato, tal como un sustrato térmicamente sensible

5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo mejoradas a base de poli- u oligo-uretanos etilénicamente insaturados, preferentemente (met)acrilados, también definidos como uretano acrilatos, y a métodos de recubrimiento de sustratos usando dichas composiciones de uretano acrilatos y más en particular a aquellas semi-cristalinas.

10 La tecnología de recubrimientos en polvo para sustratos metálicos es un proceso perfectamente establecido que consiste en la aplicación de un material fusible en polvo a un sustrato, el calentamiento del polvo en contacto con el sustrato, la fusión y fluidificación de ese polvo, normalmente incurriendo en alguna reacción química, y por último el enfriamiento del producto resultante para formar un recubrimiento sólido.

15 El material de recubrimiento puede comprender simplemente un material termoplástico de formación de una película o puede comprender un material reactivo, como una resina epoxi junto con un agente de curación, de manera que durante el transcurso de la fusión y refluidificación, se produce una reacción para curar el material *in situ* sobre el sustrato. En cualquier caso, los materiales de recubrimiento en polvo en general son aquellos que se han de fundir, y a temperaturas relativamente elevadas, de 150 °C o superior. En consecuencia, los procesos de recubrimiento en polvo en general no son adecuados para el recubrimiento de materiales sensibles al calor tales como madera o materiales plásticos. Con el fin de recubrir dichos materiales, sería necesario tener un producto que tuviese una temperatura de fusión relativamente baja, por ejemplo, por debajo de 120 °C aproximadamente, mientras al mismo tiempo es sólido a temperatura ambiente, material que posteriormente se podría curar *in situ* sobre el sustrato durante la fase de fusión/refluidificación o más tarde.

20 Las resinas usadas en recubrimientos pueden tener un origen muy diferente: poliéster, epoxi, isocianatos, etc. Los aglutinantes desarrollados como resinas amorfas de poliéster acrilatos, por ejemplo, no pueden satisfacer los requisitos debido a su elevada Tg. En contraste, los uretano acrilatos (UA), tienen una química muy versátil que se puede usar para recubrir estos materiales.

30 Por ejemplo, el documento EP 783 534 desvela una composición de recubrimiento en polvo que comprende una resina sólida etilénicamente insaturada que tiene un punto de fusión de 60 a 120 °C y se obtiene haciendo reaccionar un poliisocianato con al menos una cantidad estequiométrica de un componente alcohólico a base de un monoalcohol etilénicamente insaturado (acrilato o metacrilato) y al menos un monoalcohol saturado, y opcionalmente al menos un polioliol monomérico. A pesar de sus mejoras con respecto a la técnica anterior, estas composiciones en polvo aún requieren una procesabilidad mejorada, una estabilidad de almacenamiento y un compromiso mejorado entre la baja viscosidad y la buena fluidez y la impregnabilidad por una cara y resistencia frente al combado por la otra cara con un punto de fusión suficientemente elevado y una resistencia a la intemperie y resistencia a exteriores mejoradas y comportamientos mecánicos para una mejor adecuación para el recubrimiento a temperaturas relativamente inferiores de sustratos térmicamente sensibles como la madera y los plásticos. A pesar de estos comportamientos, aún se deben mejorar, particularmente en términos de dureza y resistencia química y resistencia a la intemperie del recubrimiento resultante.

40 El documento EP-A-0 410 232 desvela una composición de recubrimiento en polvo que comprende el producto de reacción de uno o más poliisocianatos orgánicos con uno o más alcoholes monovalentes que contienen grupos (met)acrililoilo, y uno o más compuestos que están libres de grupos (met)acrililoilo y contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato. Las viscosidades de estos productos en general no son adecuadas para sustratos térmicamente sensibles debido a una elevada viscosidad que no requiere de calentamiento para reducir dicha viscosidad.

45 De hecho, la aplicación de recubrimiento en polvo debe alcanzar un compromiso: la fusión, fluidificación y curación se producen más o menos al mismo tiempo. Además, las altas temperaturas necesarias para curar, hacen que los sistemas de recubrimiento en polvo convencionales sean difíciles para recubrir materiales sensibles al calor tales como madera o plásticos. Las condiciones de almacenamiento también son una restricción determinante, debido a que dichas composiciones de recubrimiento en polvo deben ser estables en condiciones de almacenamiento.

50 En consecuencia, con respecto a esta técnica anterior más próxima, existe la necesidad de mejoras en términos de procesabilidad, estabilidad de almacenamiento y de compromiso entre una baja viscosidad, buena fluidez e impregnabilidad por una cara y resistencia al combado por la otra cara. Esto se obtiene con un punto de fusión suficientemente bajo para una mejor adecuación del recubrimiento a temperaturas relativamente inferiores, para sustratos térmicamente sensibles como la madera y los plásticos.

Ahora se ha comprobado, de acuerdo con la presente invención, que se pueden preparar materiales sólidos de resina en polvo etilénicamente insaturados útiles, que tienen un punto de fusión relativamente bajo y adecuados para su uso en composiciones de recubrimiento en polvo, en particular para sustratos sensibles al calor, mediante la reacción de un poliisocianato con un componente alcohólico que tiene una composición específica.

- 5 El primer objeto de la invención se refiere a una resina en polvo que comprende el producto de reacción de un poliisocianato con un componente alcohólico específico que comprende, además de un poliol, seleccionado entre dioles, trioles o tetraoles, una combinación específica de un monoalcohol saturado y de un monoalcohol insaturado.

El segundo objeto se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que comprende dicha resina en polvo.

- 10 Otro objeto se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina en polvo de la invención.

También forma parte de la invención un recubrimiento que resulta de la curación de dicha composición de recubrimiento en polvo.

Otro objeto se refiere a los sustratos recubiertos que resultan de dicha composición de recubrimiento.

Por último, también forman parte de la invención usos específicos de la resina en polvo de la invención.

- 15 Así, el primer objeto de la invención se refiere a una resina en polvo con un punto de fusión que oscila entre 60 y 110 °C, preferentemente entre 70 y 100 °C y con un tamaño de partícula de 10 a 250 µm (micras), resina en polvo que comprende el producto de reacción de una composición reactiva que comprende:

- 20 a) un componente isocianato que comprende al menos un poliisocianato con una funcionalidad de al menos 2, preferentemente entre 2 y 4 y más preferentemente entre 2 y 3
 b) un componente alcohólico, preferentemente con una funcionalidad OH promedio de 1,2 a 4, más preferentemente de 1,2 a 3, que comprende:

- b.1) al menos un poliol con una funcionalidad OH entre 2 y 4, preferentemente entre 2 y 3, que porta opcionalmente al menos una insaturación etilénica,
 b.2) un componente monoalcohol que comprende:

- 25 b.2.1) al menos un monoalcohol, que porta al menos una insaturación etilénica
 b.2.2) al menos un alcohol saturado (monoalcohol) seleccionado entre: el grupo de alcoholes grasos, preferentemente de alcoholes grasos lineales que tienen una longitud de cadena entre C₁₂ y C₂₆ y más preferentemente entre C₁₆ y C₂₄ y opcionalmente,
 30 b.2.3) al menos un monoalcohol saturado adicional, seleccionado del grupo de monoalcoholes no grasos, preferentemente de polialquilenglicoles o polioles eterificados o esterificados o de oligoéter polioles eterificados o esterificados (preferentemente dioles) o de alcanoles inferiores o iguales a C₁₀,

las relaciones molares de grupos funcionales OH de dichos componentes alcohólicos b2.2), b2.3) y b2.1) que se definen de manera que la relación molar de OH de b2.2)/b2.1) o de [b2.2 + b2.3]/b2.1) si está presente, oscila entre por encima de 0,25 y 2 y preferentemente entre 0,3 y 1,0, con la condición de que:

- 35 – dicha resina en polvo (resultante) porte al menos una unidad uretano con una estructura ramificada que resulta de la reacción de al menos un poliisocianato a) o de al menos un poliol b1), con cualquiera de, dicho componente a) que tiene una funcionalidad promedio superior a 2 o de lo contrario (si no es superior a 2 para el componente a)) con dicho componente b1) que tiene una funcionalidad promedio superior a 2, y con
 40 – la resina resultante que no tiene ninguna estructura reticulada y que es soluble en al menos un disolvente orgánico.

- El carácter no reticulado de la resina en polvo se hace posible seleccionando específicamente las condiciones de reacción en términos de funcionalidad promedio controlada y de proporciones de reactivos y de relación de NCO/OH global, con el fin de evitar cualquier gelificación (o gelación) por cualquier reticulación. Estas condiciones son muy conocidas por el experto en la materia de la química de polímeros y de las reacciones de policondensación y un experto en la materia lo puede predecir según la relación de Macosco-Miller que gobierna estas condiciones, de acuerdo con Macromolecules, Vol. 9, pp 199-211 (1976).
- 45

De acuerdo con una primera posibilidad preferida de la invención, dicha resina en polvo es el resultado de la reacción (producto de reacción) de al menos un isocianato a) que tiene una funcionalidad (es decir funcionalidad promedio) superior a 2. De acuerdo con otra posibilidad, dicha unidad de uretano es el resultado de la reacción de al

menos un poliol b1) que tiene una funcionalidad (o funcionalidad promedio) superior a 2. La funcionalidad promedio para el poliol se da en OH. De hecho, esto significa que preferentemente la funcionalidad promedio de los reactivos a) y b) (promedio de a) + b)) es superior a 2 pero en condiciones predecibles de acuerdo con la relación de Macosko, condiciones que permiten evitar toda gelificación o reticulación con dicha resina en polvo que aún es soluble en al menos un disolvente orgánico. La funcionalidad promedio quiere decir el número promedio de funciones reactivas por moléculas reactivas (incluyendo alcoholes + isocianatos) = número total de funciones (OH + NCO) dividido por el número total de moléculas reactivas en a) + b).

En consecuencia, dicha resina en polvo de la presente invención puede tener dicha estructura unitaria ramificada de uretano que resulta de la reacción de al menos un isocianato a) que tiene una funcionalidad superior a 2, preferentemente triisocianatos y más preferentemente triisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, con al menos un poliol b1) que tienen una funcionalidad de 2, que es un diol o que puede resultar de la reacción de al menos un poliol b1) que tiene una funcionalidad superior a 2, preferentemente triol y/o tetrol, con un poliisocianato a) que tiene una funcionalidad de 2, preferentemente diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

Los poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación de dichos oligo o poliuretanos incluyen tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, diisocianato ácido dimérico, dietilbencen diisocianato, decametilen-1,10-diiisocianato, ciclohexilen-1,4-diiisocianato, 2,4 y 2,6-tolilen-diiisocianato (TDI), difenilmetano-4,4'-bifenil-diiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, fenilen diisocianato, 4,4'-bifenil-diiisocianato, 1,5-naftalen diisocianato, dianisidina diisocianato, toluidina diisocianato, m-xililen diisocianato, tetrahidronaftalen diisocianato, metilen-di(ciclohexil) isocianato, isoforona diisocianato, trimetil hexametilen diisocianato y tetrametilen xililen diisocianato, triisocianatos como el trímero de HMDI o hexametilen diisocianato, el triisocianato que resulta de HMDI como Desmodur N3300, el trímero de TDI como Desmodur IL, tetraisocianatos como neopentil tetraisocianato. Se prefieren los di o triisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, prefiriéndose los diisocianatos cuando el poliol b1) tiene una funcionalidad (o funcionalidad promedio si se trata de una mezcla) superior a 2 y triisocianatos cuando dicho poliol b1) tiene una funcionalidad (o funcionalidad promedio cuando es una mezcla) de 2 o inferior, en el contexto de las definiciones anteriores de b1).

La reacción entre el poliisocianato a) y el componente alcohólico b) (que comprende el monoalcohol b2) y el poliol b1)) se puede llevar a cabo de forma conveniente en presencia de un catalizador. Como catalizador adecuado, se pueden mencionar los siguientes:

- (a) aminas terciarias tales como bis(dimetil amino etil) éter, trimetilamina, trietilamina, N-metil morfolina, dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butano diamina, trietanolamina, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano y óxido de piridina,
- (b) fosfinas terciarias tales como trialquil fosfinas y dialquil bencil fosfinas,
- (c) bases fuertes tales como hidróxidos, alcoholatos y fenolatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos,
- (d) sales metálicas de ácidos fuertes tales como cloruro férrico, tricloruro de antimonio y nitrato de bismuto,
- (e) quelatos, tales como los que se pueden obtener a partir de acetil acetona, benzoin acetona, trifluoroacetil acetona, acetoacetato de etilo, salicilaldehído imina, y a partir de metales como el berilio, magnesio, cinc, cadmio, plomo, titanio, circonio, estaño, arsénico, bismuto, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto y níquel,
- (f) alcoholatos y fenolatos de metales, tales como $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$, $Sn(OR)_2$, y $Al(OR)_3$, en las que R es un grupo alquilo o arilo,
- (g) las sales de ácidos orgánicos y de metales, tales como metales alcalinos y metales alcalino-térreos, aluminio, estaño, plomo, manganeso, cobalto, níquel y cobre, por ejemplo, acetato de sodio, laurato de potasio, hexanoato de calcio, acetato estannoso, octoato estannoso y oleato de estaño, octoato de plomo, naftenatos de manganeso y cobalto; y
- (h) carbonilos metálicos de hierro y cobalto y derivados organometálicos de estaño tetravalente, de arsénico, de antimonio y de bismuto trivalentes y pentavalentes; se prefieren en particular las sales de ácidos carboxílicos de dialquil estaño, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioctilestaño, bis(4-metilnilinobenzoato) de dibutilestaño, bis(6-metilaminocaproato) de dibutilestaño, hidróxidos de trialquilestaño, óxidos de dialquilestaño, dialcóxidos de dialquilestaño y dicloruros de dialquilestaño.

Dicho catalizador en general se usa en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso del poliisocianato.

El peso molecular final de la resina en polvo sólida etilénicamente insaturada es de 500 a 3000, preferentemente de 500 a 1500.

Para algunas aplicaciones, es deseable que los oligo- o poliuretanos (se usará oligouretano como sinónimo de ambas nociones para el resto de la divulgación) sean claros, con una resistencia a la intemperie suficiente y un índice de amarilleamiento reducido. Las estructuras (o componentes) alifáticas o cicloalifáticas de alcohol b) e isocianato a) son las más preferidas para este fin.

El material sólido etilénicamente insaturado que forma parte de una composición de recubrimiento en polvo, de acuerdo con la invención, está en forma pulverizada, por ejemplo, tiene un tamaño de partícula medio de 10 a 250 μm , en particular de 10 a 90 μm . Además del particulado, el material etilénicamente insaturado, la composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención preferentemente comprende adicionalmente un sistema de curación para el material etilénicamente insaturado.

También con mayor frecuencia se prefiere que el material sólido pulverizado de la invención tenga una viscosidad (a la temperatura de aplicación) en el intervalo de 0,1 Pa·s a 3,5 Pa·s, lo más preferentemente de 1,0 Pa·s a 2,2 Pa·s.

De acuerdo con una preferencia particular, dicha resina en polvo es una resina en polvo semi-cristalina.

Más preferentemente, en la resina en polvo de la invención, las relaciones molares de los componentes alcohólicos se definen de la forma siguiente:

- b2.1)/b): 25-75 %
- b2)/b): 50-90 %
- b1)/b): 10-30 %

El monoalcohol etilénicamente insaturado b2.1) preferentemente se selecciona entre alcoholes (met)acrílicos, y/o vinílicos y/o alílicos y más preferentemente entre hidroxialquil (met)acrilatos, o entre monoalcoholes que son alcoholes parcialmente (met)acrilados con una funcionalidad (inicial) entre 2 y 4, o entre alcoholes alílicos o entre derivados de hidroxialquil ésteres insaturados de un hemi éster de diácido, en particular de hemi ésteres del ácido maleico o fumárico. El alcohol saturado b2.2) comprende al menos un alcohol graso, preferentemente un alcohol graso lineal, que se puede seleccionar entre alcoholes C_{12} a C_{26} , más preferentemente entre monoalcoholes C_{16} a C_{24} , como octadecanol o de derivados de alcoholésteres de los ácidos grasos correspondientes. Dicho alcohol b2.3) saturado adicional opcional puede ser un alcohol no graso o un alcohol esterificado o alcohol eterificado, y se puede seleccionar entre polialquilenglicoles o polioles esterificados o eterificados o entre oligoéter polioles eterificados o esterificados, preferentemente dioles, con una longitud de la cadena inferior a C_{10} , por ejemplo, un alcohol alifático dihidrico mono-eterificado o mono-esterificado, o un polialquilenglicol dihidrico o un oligoéter dihidrico. Los materiales alcohólicos dihidricos eterificados típicos que se pueden usar como componente alcohólico monohidrico incluyen metil éter de propilenglicol, metil éter de dipropilenglicol, butil éter de etilenglicol, butil éter de dietilenglicol, butil éter de tripropilenglicol y fenil éter de propilenglicol.

El al menos un polioliol b1) de funcionalidad 2 a 4 del componente polioliol b) preferentemente se selecciona entre dioles y/o trioles y/o tetraoles, más preferentemente entre trioles y/o tetraoles pero con la condición de que:

- cuando el poliisocianato sea difuncional, entonces dicho polioliol b1) se selecciona entre al menos un diol y/o triol y/o tetrol con una funcionalidad polioliol promedio b1) superior a 2 (mezcla con la presencia necesaria de un triol y/o tetrol), y
- cuando dicho poliisocianato es tri- o tetrafuncional o una mezcla de di-, tri-, y tetra-isocianato, con una funcionalidad promedio superior a 2, entonces dicho polioliol b1) se selecciona entre dioles, o entre una mezcla de polioles excepto cuando la funcionalidad promedio de los grupos reactivos OH de b1) sea superior a 2 con las proporciones y funcionalidades y conversión relacionada, de los reactivos a) y b) correspondientes que satisfacen la relación de Macosko-Miller, con el fin de garantizar una reacción (producto) sin ninguna estructura reticulada o ningún problema de gelificación. De hecho, en este caso específico, la resina en polvo de la invención tiene una estructura ramificada sin presencia de estructura reticulada.

La expresión "sin ninguna estructura reticulada" de acuerdo con la presente invención, con ausencia de gelificación, significa que se satisface la relación de Macosko-Miller. Esta relación es una relación muy conocida por el experto en la materia (véase, Macromolecules, vol. 9, pp 199-211, en 1976). Una primera posibilidad es tener un isocianato a) con una funcionalidad (o funcionalidad promedio si es una mezcla) de 2 como máximo y un polioliol b1) con una funcionalidad (funcionalidad promedio si es una mezcla) superior a 2, preferentemente de 3, satisfecha por los reactivos a) y b) de la relación de Macosko-Miller.

De acuerdo con un caso particular, la resina en polvo de la invención se obtiene con el polioliol b1) que es al menos un triol y/o tetrol y dicho poliisocianato a) que es un diisocianato o de lo contrario, dicho polioliol b1) que es un diol y dicho poliisocianato que es al menos un isocianato tri- y/o tetrafuncional, con la funcionalidad promedio de los grupos reactivos de a) y b) (promedio de a) + b)) que es superior a 2 y con las proporciones y funcionalidades y conversiones relacionadas, de dichos reactivos a) y b) que satisfacen la relación de Macosko-Miller.

De acuerdo con otra opción preferida, dicho polioliol b1) tiene una funcionalidad de 2 y se selecciona entre dioles de isosorbida y preferentemente con dicho isocianato a) que tiene una funcionalidad superior a 2 y más preferentemente con dicho isocianato que es un triisocianato, como HDT.

Una resina en polvo preferida se basa en un isocianato a) que tiene una funcionalidad (funcionalidad promedio) superior a 2, preferentemente de 3 y más preferentemente que es HDT (trímero triisocianato de hexametileno diisocianato) y un poliol b1) que es un diol seleccionado preferentemente entre dioles de isosorbida. Estas resinas de Tg más elevada proporcionan incluso mejores rendimientos en cuanto a procesabilidad, dureza y resistencia al amarilleamiento.

De hecho, la resina en polvo obtenida en última instancia es una resina en polvo ramificada que es completamente soluble cuando se disuelve en un diluyente orgánico tal como ciclohexanona, condición que significa que dichas condiciones de reacción (proporciones y funcionalidades correspondientes) no dan lugar en absoluto a ninguna estructura de resina reticulada, siendo el producto final una resina soluble en un disolvente o una resina sin gel o una resina sin estructura reticulada.

Los polioles que se pueden usar como polioles b1) incluyen, por ejemplo, dioles procedentes de: dioles alifáticos saturados tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol (NPG), 1,3- y 1,4-butanodiol, pentaetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, Bisfenol, dioles de isosorbida. Los dioles de isosorbida están entre los polioles b1) preferidos. Como trioles para polioles b1), podemos citar el glicerol y el 1,1,1-trimetilolpropano (TMP), la glicerina o polioles cicloalifáticos, en particular dioles, preferentemente dioles cicloalifáticos como dioles de isosorbida. Los polioles cicloalifáticos permiten mayores Tg para el recubrimiento en polvo resultante. Como polioles adecuados con mayor funcionalidad, podemos citar el pentaeritritol, dipentaeritritol, eritritol, sorbitol.

De acuerdo con una realización específica de la invención, la resina en polvo de la invención puede comprender, además del producto de reacción de los componentes a) y b) como se ha definido anteriormente de acuerdo con la invención, al menos una segunda resina en polvo, diferente del producto de reacción de a) y b) como se ha definido anteriormente, de acuerdo con la invención. De hecho, en este caso, la resina de la invención comprende:

- una primera resina, que es el producto de reacción de a) y b), con dicho componente alcohólico b) que comprende b1) y b2) como se ha definido anteriormente, y con b2) que además comprende monoalcoholes b2.1) y b2.2) como se ha definido anteriormente, y
- una segunda resina, que es el producto de reacción de a) y b) como se ha definido anteriormente, pero en este caso, con el componente b) y más en concreto con el componente b2) que está libre de dicho monoalcohol saturado b2.2).

Más en particular, dicha al menos segunda resina es una resina reactiva amorfa, que se puede obtener como producto de reacción de los componentes a) y b) como se ha definido anteriormente, pero con la excepción (o la diferencia) de que el componente b2) está libre de monoalcohol saturado b2.2). En ese caso, la primera resina, que es el producto de reacción de a) y b) de acuerdo con la invención, está presente en dicha mezcla de resina con un contenido en peso del 60 al 90 % y preferentemente del 65 al 75 %, con dicha segunda resina que está presente del 10 al 40 % y preferentemente del 25 al 35 % en peso.

Dicha resina en polvo, de acuerdo con esta realización específica de la presente invención, que resulta de una primera resina en polvo y de una segunda resina en polvo amorfa, se puede obtener mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- i) preparación de una resina que resulta de la reacción de policondensación (poliadición) entre dichos componentes a) y b) como se ha definido anteriormente, con dicho componente b) que comprende los componentes b1) y b2), y con dicho componente b2) que comprende los componentes b2.1) y b2.2), como se ha definido anteriormente de acuerdo con la invención
- ii) la adición de la composición reactiva a) y b) (con b) que comprende b1) y b2.1) como se ha definido anteriormente y sin componente b2.2)), composición que es el precursor de dicha segunda resina amorfa
- iii) la post reacción *in situ* de dicha composición reactiva de la etapa ii) en presencia de la resina de la primera etapa i).

El segundo objeto de la invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina en polvo de acuerdo con la invención, como se ha desvelado anteriormente.

Más en particular, dicha composición de recubrimiento puede ser una pintura o un barniz o un recubrimiento protector y/o decorativo pigmentado o no pigmentado. Una característica más preferida de dicha composición de recubrimiento basada en las resinas en polvo de la presente invención es que es adecuada para una curación a baja temperatura.

Además puede comprender al menos un sistema iniciador por radicales libres que puede comprender al menos un peróxido adecuado para recubrimientos curables térmicamente y/o al menos un iniciador adecuado para recubrimientos curables por radiación y preferentemente para recubrimientos curables por UV o fotocurables.

Preferentemente, las composiciones de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención son composiciones de recubrimiento curables por radiación y pueden ser composiciones de recubrimiento curables por UV y/o fotocurables y/o curables por HE (haces de electrones). Al menos, en ese caso es necesario un fotoiniciador si la composición es curable por HE.

5 De acuerdo con una realización de la invención, el sistema de curación puede comprender un iniciador térmico por radicales libres, que genera radicales de tipo peróxido o similares, opcionalmente por tanto junto con uno o más promotores o acelerantes. Los ejemplos adecuados de dichos iniciadores que generan radicales libres incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-ciclohexano, carbonato de t-butil-peroxi-isopropilo, perisononanoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, peróxido de diisooctanoilo, peróxido de dibenzoilo, y azo bis(isobutironitrilo).

15 Preferentemente, el sistema iniciador por radicales libres se selecciona de tal forma que el polvo se pueda fundir y refluidificar antes de la curación. Esto posibilita la obtención de una película bien nivelada, en contraste con los polvos epoxi/ácidos convencionales, en los que la curación se lleva a cabo durante la fusión y refluidificación, dando lugar al efecto de piel de naranja.

20 De acuerdo con otra realización de la invención, en particular en el caso de composiciones de recubrimiento curables por radiación, dicha composición puede comprender un sistema de curación que además puede comprender uno o más fotoiniciadores, sensibles a la luz ultravioleta, opcionalmente por tanto junto con sensibilizadores. Trabajando con ese sistema, la composición de recubrimiento se puede dejar enfriar y solidificar después de la fusión/refluidificación y a continuación se puede someter a una radiación adecuada para curar el recubrimiento. Ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen bencildimetil cetil, trimetil benzofenona, isopropil tioxantona, 4-dimetilamino benzoato de etilo, benzofenona, 2-cloro y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propanona, sulfuro de 4-benzoil-4'-metil-difenilo, 1-hidroxiciclohexil-acetofenona, y 2-etil-hidroquinona. Ejemplos de sensibilizadores adecuados incluyen 4,4-dimetil amino-benzofenona, trietanolamina, N-metildietanolamina, 2-(butoxi)etilo, amino benzoato de 4-dimetilo y aminas acriladas.

25 Las composiciones de recubrimiento en polvo, como se definen de acuerdo con la invención, también se pueden curar mediante un sistema de curación doble, que comprende en primer lugar un sistema de curación activado térmicamente como se ha definido anteriormente y en segundo lugar un sistema fotoiniciador para la curación por luz ultravioleta o fotocuración adicional después de la primera etapa de curación térmica.

30 En consecuencia, dichas composiciones de recubrimiento en polvo se pueden curar mediante un sistema de curación térmica por radicales libres o mediante un sistema de curación por radiación como un sistema de curación por HE, luz UV o fotocuración o mediante un sistema de curación doble, que es una combinación de los dos tipos de curación, la primera curación que es una curación térmica y la segunda que es una curación por radiación, curación por HE, luz UV o fotocuración.

35 Más en particular, un proceso de curación doble de un recubrimiento en polvo para el recubrimiento de un sustrato y la curación del recubrimiento puede comprender las siguientes etapas:

- i) la aplicación de una composición de recubrimiento en polvo, de acuerdo con la invención, al sustrato,
- ii) el calentamiento de la composición para fundirla y refluidificarla sobre el sustrato, y
- iii) la curación térmica mediante polimerización por radicales libres después de la etapa de fusión/refluidificación, seguido de
- 40 iv) una etapa de curación adicional, al someter el recubrimiento curado térmicamente sobre el sustrato, a radiación ultravioleta o de haces de electrones.

45 De acuerdo con una realización más específica de la invención, el sistema de curación puede estar ausente y la curación del recubrimiento solidificado sobre el sustrato se puede llevar a cabo mediante radiación de haces de electrones.

En este caso, no es necesario ningún sistema iniciador, dado que se puede curar por radiación de alta energía tal como radiación de haces de electrones (HE).

50 También forma parte de la presente invención un recubrimiento obtenido mediante cualquier tipo de curación de una composición de recubrimiento en polvo como se ha desvelado anteriormente, de acuerdo con la presente invención. Dicho recubrimiento puede ser una pintura o un barniz o un recubrimiento protector y/o decorativo pigmentado o no pigmentado. Más específicamente, un recubrimiento protector puede ser un recubrimiento anticorrosión adecuado para metales o puede ser un recubrimiento protector para plásticos o para madera o para compuestos de madera o cartones y/o conjuntos de los mismos.

Otro objeto de la presente invención es un sustrato recubierto con un recubrimiento como se ha definido anteriormente de acuerdo con la presente invención. Dichos sustratos son específicamente sustratos sensibles al calor y se pueden seleccionar entre madera, compuestos de madera, plásticos, papel, cartones y sus montajes. Más en general, dichos sustratos se pueden seleccionar entre: madera, compuestos de madera, papel, cartones, plásticos, metal, compuestos sintéticos, o conjuntos de los mismos.

Los usos de las resinas en polvo de la presente invención son otra parte de la invención, más en particular su uso en recubrimientos protectores y/o decorativos y preferentemente en pinturas o barnices, o tóneres curables por UV. Los sustratos adecuados para dicho uso se seleccionan entre: madera, compuestos de madera, papel, plásticos, montajes de dichos sustratos entre ellos o con otros sustratos como metales.

Dependiendo de su destino final y su funcionalidad técnica, el uso de dichas resinas en polvo puede ser para: recubrimientos para automoción, cubiertas de gel, recubrimientos de compuestos "en molde", recubrimientos resistentes a la abrasión y preferentemente recubrimientos para suelo o recubrimientos ignífugos.

Además de los componentes básicos indicados anteriormente, las composiciones de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención pueden contener, y con frecuencia contienen, al menos otro principio seleccionado en particular entre colorantes, pigmentos o tintes, fluidificantes, agentes anti-cisuras, flexibilizantes, agentes desgasificantes y agentes de relleno inorgánicos.

Con el fin de que la invención se pueda entender mejor, se proporcionan los siguientes ejemplos únicamente a modo de ilustración. A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades se expresan en peso.

PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 1: Materias primas usadas y referencias

Ref. materias primas	Naturaleza química	Pureza	Proveedor	Función
Desmodur44MC	Difenil metano-4,4'-diisocianato	> 99,5 %	BAYER	Isocianato a)
Rocryl 420	Hidroxietil acrilato (HEA)	> 98 %	Rohm & Haas	Alcohol b2.1)
TNPP	Trisnolil fenil fosfito	> 95 %	Betaquimica	Estabilizador
lonol	Butil hidroxi tolueno (BHT)	> 98 %	Oxiris	Estabilizador
DBTDL	Dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)	> 98 %	Reagens	Catalizador
DPGME	Metil éter de dipropilenglicol	> 99 %	Merck	Alcohol b2.2)
Stenol	Octadecanol	> 95 %	Cognis	Alcohol b2.2)
Stenol L ₁₈₋₂₂	Alcoholes grasos C ₁₈₋₂₂	> 95 %	Cognis	Alcohol b2.2)
TMP	Trimetilolpropano (TMP)	> 90 %	Perstorp	Poliol b1)
Tolodate HDT	Trímero de HMDI (HDT)	> 99,9 %	Perstorp	Isocianato a)
NPG	Neopentilglicol	> 95 %	Basf	Poliol b1)
Isosorbide Polysorb P EXP	Sorbitol dianhidro	99,5 %	Roquette	Poliol b1)
Novadelox 27	Peróxido de benzoilo	27 %	Akzo Nobel	Iniciador térmico
Modaflow			Cytec	Plastificante

EJEMPLO 1 (comparativo, representativo del documento de la técnica anterior EP 783 534)

Se cargaron 250 g de difenil metano-4,4'-diisocianato y 0,1 g de dilaurato de dibutil estaño y 1 g de trisnonil fenil fosfito en un matraz de 1 litro de fondo redondo equipado con un termómetro, un rociador de aire y un embudo de adición. Los contenidos se calentaron a 45 °C y se añadieron 37 g de metil éter de dipropilenglicol y la temperatura se dejó incrementar hasta 60 °C. A continuación, se cargaron 67,5 g de octadecanol y la temperatura se elevó a 110 °C, temperatura a la cual se añadió 0,5 g de hidroquinona. El rociador de aire se fijó en 1,5 l/hora y se burbujeó a través del material mientras se añadían 116 g de hidroxietil acrilato en 1 hora mientras se mantenía la temperatura del lote a 110 °C hasta que el valor del isocianato cae por debajo de 30 mg de KOH/g. A continuación, se cargaron 33,5 g de dipropilenglicol y la temperatura del lote se elevó a 120 °C y se mantuvo hasta que el valor de NCO es inferior a 30 ppm. A continuación, el uretano acrilato se descargó y se dejó enfriar. El material producido tiene un punto de fusión de 101 °C y tenía una viscosidad de 0,1 Pa·s a 125 °C. Este material se denomina Resina A.

EJEMPLO 2 (invención)

Se introdujeron inicialmente 533,5 g de difenil metano-4,4'-diisocianato y 1 g de trisnonil fenil fosfito (estabilizador) en un matraz de 1 litro de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y embudo de goteo y se calentó a 80 °C.

A 80 °C, se añadió gota a gota una mezcla de 234 g de hidroxietil acrilato y 1,5 g de hidroxilbutil tolueno de tal manera que la temperatura no excediera de 90 °C. La temperatura se mantuvo a 80-90 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO (porcentaje en peso de grupos NCO calculado como PM de 42) inferior al 11 %.

A continuación se añadieron lentamente 161,8 g de alcohol graso C₁₈₋₂₂: Stenol 1822 80 de Cognis de tal manera que la temperatura no excediera de 90 °C. La temperatura se mantuvo a 90 °C durante otras 3 h (horas) hasta que el valor de NCO cayó por debajo del 7 %. A continuación se añadieron lentamente 68 g de trimetilol propano de tal manera que la temperatura no excediera de 90 °C. Al finalizar la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 80-90 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO inferior al 0,1 %.

Una vez obtenido un valor de NCO inferior al 0,1 %, la mezcla de reacción se vertió en un plato plano de aluminio y se rompió una vez hubo solidificado. Este material se denomina Resina B con un punto de fusión de 87-95 °C y una viscosidad a 120 °C de 1-1,4 Pa·s.

EJEMPLO 3 (invención)

Se introdujeron inicialmente 384,5 g de trímero de hexametileno diisocianato (HDT), 0,1 g de dilaurato de dibutil estaño y 0,5 g de trisnonil fenil fosfito en un matraz de 1 litro de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y embudo de goteo y se calentó a 90 °C.

A 90 °C, se añadió gota a gota una mezcla de 73,9 g de hidroxietil acrilato y 0,5 g de hidroxilbutil tolueno de tal manera que la temperatura no excediera de 110 °C. La temperatura se mantuvo a 95-110 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO inferior al 12 % (porcentaje en peso de grupos NCO calculado como PM de 42).

A continuación se añadieron lentamente 205,7 g de alcohol graso C₁₈₋₂₂ de tal manera que la temperatura no excediera de 110 °C. La temperatura se mantuvo a 90 °C durante otras 3 h (horas) hasta que el valor de NCO cayó por debajo del 7 %. A continuación se añadieron lentamente 34 g de neopentilglicol de tal manera que la temperatura no excediera de 90 °C. Al finalizar la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 80-90 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO inferior al 0,1 %.

Una vez obtenido un valor de NCO inferior al 0,1 %, la mezcla de reacción se vertió en un plato plano de aluminio y se rompió una vez hubo solidificado. Este material se denomina Resina C con un punto de fusión de 71-79 °C y una viscosidad a 120 °C de 1,8-2,2 Pa·s.

EJEMPLO 4 (invención)

Se introdujeron inicialmente 384,5 g de trímero de hexametileno diisocianato (HDT), 0,1 g de dilaurato de dibutil estaño y 0,5 g de trisnonil fenil fosfito en un matraz de 1 litro de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y embudo de goteo y se calentó a 90 °C.

A 90 °C, se añadió gota a gota una mezcla de 73,9 g de hidroxietil acrilato y 0,5 g de hidroxilbutil tolueno de tal manera que la temperatura no excediera de 110 °C. La temperatura se mantuvo a 95-110 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO (porcentaje en peso de grupos NCO calculado como PM de 42) inferior al 12 %.

ES 2 518 144 T3

5 A continuación se añadieron lentamente 205,7 g de alcohol graso C₁₈₋₂₂ de tal manera que la temperatura no excediera de 110 °C. La temperatura se mantuvo a 90 °C durante otras 3 h (horas) hasta que el valor de NCO cayó por debajo del 7 %. A continuación se añadieron lentamente 34 g de isosorbida de tal manera que la temperatura no excediera de 90 °C. Al finalizar la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 80-90 °C hasta que se obtuvo un valor de NCO inferior al 0,1 %.

Una vez obtenido un valor de NCO inferior al 0,1 %, la mezcla de reacción se vertió en un plato plano de aluminio y se rompió una vez hubo solidificado. Este material se denomina Resina D con un punto de fusión de 76-78 °C y una viscosidad a 120 °C de 2,6-2,8 Pa·s.

EXTRUSIÓN Y APLICACIÓN

10 Las resinas A, B, C o D se extruyeron con el 0,5 % de un iniciador térmico como Novadelox 27, peróxido de benzoilo y el 2 % de Modaflow a una velocidad del tornillo de 200 rpm dando un tiempo de residencia en el extrusor de 10 segundos aproximadamente. La temperatura se mantuvo entre 110 y 115 °C con la temperatura de la pared del cilindro entre 120 y 125 °C.

15 Los productos finales tienen un tiempo de gelificación de 3,5 minutos aproximadamente a 110 °C. A continuación el material resultante se molió y se clasificó por debajo de 90 µm y se aplicó electrostáticamente a un panel de ensayo de aluminio cromado. A continuación el panel se refluidificó y se curó en un horno con ventilador a 120 °C durante 10 minutos para dar una película con una dureza de Koenig de 80 de acuerdo con la norma ASTM D4366, DIN EN ISO 1522 y una resistencia a un estropajo de metiletilcetona superior a 200 fricciones.

20 Las resinas A, B, C o D se extruyeron con el resto de los ingredientes del recubrimiento como se muestra en la Tabla 2 en las condiciones del extrusor mostradas en la Tabla 3.

Tabla 2: Formulaciones de recubrimiento en polvo

FORMULACIÓN	A	B	C	D
RESINA A	555			
RESINA B		555		
RESINA C			555	
RESINA D				555
Irgacure 2959	5	5	5	5
Irgacure 819	10	10	10	10
BYK-360-P	10	10	10	10
Crayvallac WF-1039	20	20	20	20
TiO2 Kronos 2160	250	250	250	250
Blanc Fixe Abr	150	150	150	150

Tabla 3: Condiciones normales del extrusor para la preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo

Extrusor	BUSS PCS-30
Número de pases	2
Temperatura (°C)	60
Velocidad del tambor (rpm)	150

25 A continuación los materiales resultantes se molieron y se clasificaron por debajo de 90 µm y se aplicaron electrostáticamente a paneles de MDF. Las pinturas se refluidificaron y se curaron según las condiciones de la Tabla 4 a continuación:

ES 2 518 144 T3

Tabla 4: Condiciones normales de curación

Altura de la lámpara de IR	74
Tiempo en el IR (s)	80
Bombillas UV	Hg/Ga
Velocidad UV (m/min)	3,4
Dosis UV total (mJ/cm ²)	3400
Sustrato	MDF

Cada una de ellas que da una película con las características resumidas en la Tabla 5:

Tabla 5: Resultados

Formulación	A	B	C	D
Carga de aplicación (g/m ²)	175	207	198	200
Aspecto	Texturizado	Texturizado	Texturizado	Texturizado
Adherencia (val GT 0: Excel; 5: malo)	1	1	0	0
Dureza del lápiz	4H	6H	7H	7H
MEK 100DR (0: Excel; 5: malo)	0	0	0	0
Brillo 20 ° (%)	3	2,1	4	3,5
Brillo 60 ° (%)	12	11,8	23	18
Brillo 85 ° (%)	20	19	35	30
L*	93	93,2	95	94
a*	-3,6	-3,2	-1,91	-1,81
b*	13	12,9	2,32	2,22
Y°	19	18,7	3,2	3
Procesabilidad (0: excelente; 5: malo)	4	3	2	1

5

En particular de estos resultados comparativos se demuestra que existe una mejora significativa en términos de dureza con el uso de un triol y en términos de dureza y procesabilidad y de amarilleamiento (Y°) con el uso de un triisocianato.

REIVINDICACIONES

1. Resina en polvo con un punto de fusión que oscila entre 60 y 110 °C, preferentemente entre 70 y 100 °C y con un tamaño de partícula de 10 a 250 µm, **caracterizada por que** comprende el producto de reacción de una composición reactiva que comprende:

- 5 a) un componente isocianato que comprende al menos un poliisocianato con una funcionalidad de al menos 2, preferentemente entre 2 y 4 y más preferentemente entre 2 y 3
 b) un componente alcohólico, preferentemente con una funcionalidad OH promedio de 1,2 a 4, más preferentemente de 1,2 a 3, que comprende:

10 b.1) al menos un poliol con una funcionalidad OH entre 2 y 4, preferentemente entre 2 y 3, que porta opcionalmente al menos una insaturación etilénica,
 b.2) un componente monoalcohol que comprende:

- 15 b.2.1) al menos un monoalcohol, que porta al menos una insaturación etilénica
 b.2.2) al menos un alcohol saturado seleccionado entre: el grupo de alcoholes grasos, preferentemente de alcoholes grasos lineales que tienen una longitud de cadena entre C₁₂ y C₂₆ y más preferentemente entre C₁₆ y C₂₄ y opcionalmente,
 b.2.3) al menos un monoalcohol saturado adicional, seleccionado del grupo de monoalcoholes no grasos, preferentemente de polialquilenglicoles o polioles eterificados o esterificados o de oligoéter polioles eterificados o esterificados, preferentemente dioles, o de alcanoles inferiores o iguales a C₁₀,

20 las relaciones molares de grupos funcionales OH de dichos componentes alcohólicos b.2.2), b.2.3) y b.2.1) que se definen de manera que la relación molar de OH de b.2.2)/b.2.1) o de [b.2.2 + b.2.3]/b.2.1) oscila entre por encima de 0,25 y 2 y preferentemente entre 0,3 y 1,0, y con la condición de que:

- 25 – dicha resina en polvo resultante porte al menos una unidad uretano con una estructura ramificada que resulta de la reacción de un componente poliisocianato a) con un componente poliol b1), con dicho componente a) que tiene una funcionalidad promedio superior a 2 o de lo contrario (si no es superior a 2) con dicho componente b1) que tiene una funcionalidad promedio superior a 2, y con
 – la resina resultante que no tiene ninguna estructura reticulada y que es soluble en al menos un disolvente orgánico.

30 2. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicha estructura unitaria ramificada de uretano se obtiene de la reacción de al menos un isocianato a) que tiene una funcionalidad superior a 2, preferentemente de 3.

3. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicha unidad de uretano se obtiene de la reacción de al menos un poliol b1) que tiene una funcionalidad superior a 2.

35 4. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicha estructura unitaria ramificada de uretano se obtiene de la reacción de al menos un isocianato a) que tiene una funcionalidad superior a 2 con al menos un poliol b1) que tiene una funcionalidad de 2.

5. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** dicha unidad de uretano se obtiene de la reacción de al menos un poliol b1) que tiene una funcionalidad superior a 2, con un poliisocianato a) que tiene una funcionalidad de 2.

40 6. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** tiene una estructura ramificada sin ninguna presencia de una estructura reticulada con dicho poliol b1) que se selecciona entre al menos un triol y/o tetrol y dicho poliisocianato a) que es un diisocianato o de lo contrario, dicho poliol b1) que es un diol y dicho poliisocianato que es al menos un isocianato tri- o tetrafuncional, con la funcionalidad promedio de los grupos reactivos de a) y b) (funcionalidad promedio de a) + b)) que es superior a 2 y con las proporciones y funcionalidades y conversiones relacionadas, de dichos reactivos a) y b) que satisfacen la relación de Macosko-Miller.

45 7. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, **caracterizada por que** dicho poliol b1) tiene una funcionalidad de 2 y se selecciona entre diol de isosorbida y preferentemente con dicho isocianato a) que tiene una funcionalidad superior a 2 y más preferentemente con dicho isocianato que es un triisocianato.

50 8. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** es una resina en polvo semi-cristalina.

9. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** en dicho componente b) se definen las siguientes relaciones molares específicas de OH:

- b2.1)/b): 25-75 %
 b2)/b): 50-90 %
 b1)/b): 10-30 %

5

10. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** dicho alcohol saturado adicional b2.3) también está presente, preferentemente en una relación molar de OH b2.2)/b2.3) que oscila entre 0,1 y 2.

10 11. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** dicho monoalcohol insaturado b2.1) se selecciona entre monoalcoholes (met)acrílicos, y/o vinílicos y/o alílicos, preferentemente entre monoalcoholes (met)acrílicos, más en particular entre hidroxialquil (met)acrilatos, o entre monoalcoholes que proceden de polioles parcialmente (met)acrilados con una funcionalidad entre 2 y 4, o derivados de hidroxialquil ésteres de un hemi éster de diácido insaturado, en particular de hemi ésteres del diácido maleico o fumárico.

15 12. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** además del producto de reacción de dichos componentes a) y b), además comprende al menos una segunda resina en polvo, que es diferente de la resina resultante del producto de reacción de dichos componentes a) y b) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

20 13. Resina en polvo de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada por que** dicha al menos segunda resina es una resina reactiva amorfa, procedente de una composición reactiva a) y b) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, pero con la excepción de que dicha composición reactiva está libre del componente monoalcohol b2.2).

25 14. Resina en polvo de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizada por que** dicha resina que resulta del producto de reacción de los componentes a) y b) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, está presente en un contenido en peso del 60 al 90 % y preferentemente del 65 al 75 % con respecto al peso total de la resina.

15. Resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 14, **caracterizada por que** se puede obtener mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 30 i) preparación de una resina que resulta del producto de reacción de los componentes reactivos a) y b) como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10
 ii) la adición de la composición reactiva que es el precursor de dicha segunda resina
 iii) la post reacción *in situ* de dicha composición reactiva de la etapa ii) en presencia de la resina de la etapa i).

16. Composición de resina en polvo, **caracterizada por que** comprende al menos una resina en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

35 17. Composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada por que** es una pintura o un barniz o un recubrimiento industrial pigmentado o no pigmentado y/o un recubrimiento arquitectónico pigmentado o no pigmentado.

40 18. Composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, **caracterizada por que** además comprende al menos un iniciador por radicales libres que comprende al menos un peróxido adecuado para recubrimientos curables por calor y/o al menos un iniciador adecuado para recubrimientos curables por radiación, preferentemente para recubrimientos curables por UV o fotocurables.

19. Composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, **caracterizada por que** no comprende ningún sistema iniciador y es curable mediante radiación de alta energía, preferentemente radiación por haces de electrones.

45 20. Recubrimiento **caracterizado por que** se obtiene de la curación de al menos una composición de recubrimiento en polvo como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19.

21. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado por que** es una pintura o un barniz o un recubrimiento industrial y/o arquitectónico pigmentado o no pigmentado.

22. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado por que** dicho recubrimiento industrial es un recubrimiento anticorrosivo protector adecuado para metales o un recubrimiento protector para plásticos o para madera o compuestos de madera.
- 5 23. Sustrato recubierto, **caracterizado por que** está recubierto con al menos un recubrimiento como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, preferentemente dichos sustratos que se seleccionan entre: madera, compuestos de madera, papel, cartones, plásticos, metal, compuestos sintéticos o conjuntos de los mismos, y más preferentemente entre un sustrato sensible al calor seleccionado entre madera, compuestos de madera, plásticos, papel, cartones.
- 10 24. Uso de una resina en polvo como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** es en recubrimientos industriales y/o arquitectónicos, preferentemente en recubrimientos para automóviles, cubiertas de gel, recubrimientos de compuestos "en molde", recubrimientos resistentes a la abrasión, preferentemente recubrimientos para suelos o en recubrimientos ignífugos y más preferentemente en pinturas o barnices o en tóneres curables por UV.
- 15 25. Uso de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por que** es en recubrimientos industriales que son recubrimientos protectores sobre sustratos seleccionados entre: madera, compuestos de madera, papel, cartones, plásticos, metal, compuestos sintéticos o montajes de dicho sustratos entre ellos.