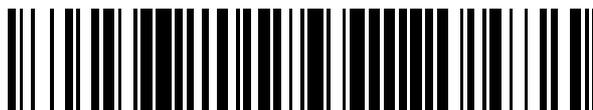


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 957**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09744700 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2342289**

54 Título: **Composición de recubrimiento de polvo termocurable de dos componentes que comprende hidroquinona**

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:

02.02.2015

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 2 527 957 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento de polvo termocurable de dos componentes que comprende hidroquinona.

5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes termocurables, un proceso para la preparación de la misma, el uso de una composición de recubrimiento de polvo para recubrir con ella un sustrato, un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de polvo y un proceso para recubrir un sustrato que utiliza la composición de recubrimiento de polvo.

10 Como se muestra por el artículo "Overview of the powder coatings market worldwide" por G. Maggiore en *Pitture e Vernice Europe* 1/92, pp. 15-22 y por la lectura de D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, February 22-24, 1995), continúa todavía la investigación para composiciones de recubrimiento de polvo que pueden curarse con poca fatiga térmica del sustrato y que por consiguiente son adecuadas para uso en sustratos termosensibles tales como, por ejemplo, madera y plástico.

Por tanto, existe necesidad de una composición de recubrimiento de polvo que equilibre la aptitud para curarse a temperatura baja de, por ejemplo, 60 a 130°C.

15 Adicionalmente, es importante también que estas composiciones de recubrimiento de polvo sean químicamente estables al almacenamiento. Con la expresión 'químicamente estable al almacenamiento' se entiende que una composición de recubrimiento de polvo retiene sus características de curado, con inclusión de fluidez, después de almacenamiento, por ejemplo después de almacenamiento a 20°C durante 2 meses. Con objeto de obtener una composición químicamente estable al almacenamiento, puede utilizarse una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes.

20 Las características de fluidez (flujo) de las composiciones de recubrimiento de polvo sobre el sustrato pueden determinarse por comparación del flujo del recubrimiento con paneles PCI Power Coating Flow (ACT Test Panels Inc.) a un espesor de recubrimiento de aproximadamente 60 µm. La evaluación de la fluidez es de 1 a 10, representando 1 el recubrimiento más duro y representando 10 el recubrimiento con el flujo óptimo.

25 Una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes termocurables se conoce por EP 0957141 A1, que describe una mezcla de baja temperatura de un polvo (A) y un polvo (B) en la cual al menos el polvo (A) incluye una resina poliéster insaturada y un iniciador de radicales libres para iniciar la polimerización de resinas poliéster insaturadas en la composición de recubrimiento de polvo, y el polvo (B) incluye un promotor de polimerización.

30 Con objeto de aumentar adicionalmente la estabilidad al almacenamiento de una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes, puede añadirse un inhibidor. En algunos ejemplos de EP 0957141 A1, se utiliza un terc-butil-catecol como inhibidor. Una desventaja de esta composición de recubrimiento de polvo de dos componentes es que la misma no proporciona un recubrimiento que tenga una adhesión satisfactoria a los metales y, además, el recubrimiento resultante no es muy flexible.

35 Es por consiguiente, el objeto de la invención proporcionar una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes que proporciona recubrimientos que tienen una mejor adhesión a los metales y que exhibe una mejor flexibilidad.

40 Este objeto se consigue por una composición de recubrimiento de polvo termocurable que comprende una mezcla de un polvo (A) y un polvo (B), en donde el polvo (A) comprende iniciador térmico de radicales y en donde el polvo (B) comprende un catalizador para el iniciador térmico de radicales, en donde el polvo (A) no comprende un catalizador para el iniciador térmico de radicales en donde el polvo (B) no comprende un iniciador térmico de radicales, en donde está presente una resina que contiene insaturaciones reactivas en el polvo (A) y/o el polvo (B), en donde está presente un inhibidor de hidroquinona en el polvo (A) y/o el polvo (B), y en donde en el caso de que las insaturaciones reactivas en las resinas no sean capaces de reaccionar unas con otras después de la iniciación térmica por radicales, un co-reticulador, co-reticulador que tiene la capacidad de reaccionar con las insaturaciones reactivas en la resina después de la iniciación por radicales, está presente en el polvo (A) y/o el polvo (B).

45 La composición de recubrimiento de polvo de la invención que comprende un inhibidor de hidroquinona exhibe una mejor adhesión (como se demuestra en los ejemplos por un número menor en el test de Gitterschnitt conforme a ISO 2409:2007) y una mejor flexibilidad (como se demuestra en los ejemplos por un número mayor en el ensayo de penetración lenta de Erichsen conforme a ISO 1520:2006).

50 La solicitud WO2010/052296 de la misma Solicitante, también en tramitación, trata de una invención afín.

Con la expresión termocurable se entiende dentro del marco de la presente invención que el curado de la composición de recubrimiento de polvo puede efectuarse por utilización de calor. Un iniciador térmico de radicales y un catalizador para el iniciador térmico de radicales están presentes en la composición de la presente invención para hacer posible este curado por calentamiento. El curado por calentamiento tiene la ventaja de que en un proceso de un solo paso de calentamiento de un recubrimiento de polvo sin el uso de equipo adicional, por ejemplo equipo que genera luz UV o electrones acelerados, el recubrimiento de polvo puede fundirse y curarse sobre un sustrato, mientras que con el curado por radiación de una composición de recubrimiento de polvo sobre un sustrato son necesarios dos pasos para fundir y curar un recubrimiento de polvo sobre un sustrato. En un curado por radiación de dos pasos de este tipo, en primer lugar la composición de recubrimiento de polvo se funde sobre el sustrato utilizando calor, después de lo cual la misma se cura utilizando UV o irradiación por haces electrónicos. El curado por calentamiento es especialmente deseable para recubrimiento de objetos 3D.

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

Para el propósito de la invención, por un frotamiento doble con acetona (ADR) se entiende un movimiento hacia atrás y adelante a lo largo de la superficie de un recubrimiento que tiene un espesor de aproximadamente 60 µm utilizando una tela de algodón impregnada en acetona, tela de algodón que cubre una cabeza de martillo que tiene un peso de 980 gramos y un área de superficie de contacto con el recubrimiento de 2 cm². Cada 20 frotamientos la tela se impregna en acetona. La medida se continúa hasta que se elimina el recubrimiento (y se anota el número ADR obtenido) o hasta que se alcanzan 100 ADR.

Por 'composición de recubrimiento de polvo' se entiende una composición que puede aplicarse a un sustrato como un sólido seco (sin disolvente u otro portador) finamente dividido, que, una vez fundida y fusionada, forma un film continuo que se adhiere al sustrato.

Con un 'sistema de un solo componente', denominado también un sistema 1K, se entiende que la totalidad de los componentes (reactivos) de la composición de recubrimiento de polvo forman parte de un solo polvo. Esto está en oposición a un sistema de dos componentes, como se utiliza en esta memoria, denominado también sistema 2K, en el cual la composición de recubrimiento de polvo está compuesta de al menos dos polvos diferentes con composiciones químicas diferentes, que mantiene los componentes reactivos físicamente separados. Los al menos dos polvos diferentes pueden mezclarse en una mezcla física antes que la composición de recubrimiento de polvo se ponga en el recipiente de almacenamiento o pueda mezclarse justamente antes de aplicar el sistema 2K a un sustrato para dejar que tenga lugar una reacción de curado. Las composiciones de los al menos dos polvos diferentes en el sistema 2K se seleccionan usualmente de tal manera que cada polvo contenga un ingrediente que es necesario para el curado pero está ausente del o de los otros polvos. Esta separación permite la preparación de la composición de polvo individual en un estado calentado (por ejemplo por mezcla en fusión) sin iniciación de la reacción de curado.

El curado de la composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención tiene lugar por medio de calor; es decir que la composición de recubrimiento de polvo es termocurable. El iniciador térmico de radicales con la ayuda del catalizador para el iniciador térmico de radicales después del calentamiento genera radicales (libres) capaces de iniciar la polimerización de las insaturaciones reactivas en la resina en combinación con los grupos insaturados en el co-reticulador o la polimerización de las insaturaciones reactivas en las resinas.

Las cantidades de catalizador para el iniciador térmico de radicales y el iniciador térmico de radicales se calculan basándose en la cantidad de resina y co-reticulador (el sistema de resina) en la composición de recubrimiento de polvo. Dicho de otro modo, para el propósito de determinar la cantidad de catalizador para el iniciador térmico de radicales y el iniciador térmico de radicales, el sistema de resina se define como la resina que contiene las insaturaciones reactivas más el co-reticulador, excluyendo los aditivos de la composición de recubrimiento de polvo usuales como pigmentos, cargas.

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

El peróxido puede ser por ejemplo un percarbonato, un peréster o un peranhídrido. Peranhídridos adecuados son por ejemplo peróxido de benzoilo (BPO) y peróxido de lauroilo (disponible comercialmente como Laurox®). Perésteres adecuados son por ejemplo perbenzoato de t-butilo y perlaurato de 2-etilhexilo. Percarbonatos adecuados son por ejemplo percarbonato de di-t-butilo y percarbonato de di-2-etilhexilo o monopercarbonatos.

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

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

Está claro para la persona experta en la técnica que pueden utilizarse también mezclas de iniciadores térmicos de radicales.

- 25 La elección del iniciador térmico de radicales no es crítica en principio. Sin embargo, dependiendo de la elección del iniciador térmico de radicales, puede ajustarse la temperatura de curado preferida.

- Por ejemplo, cuando el curado debe realizarse a temperaturas de al menos 150°C, pueden utilizarse benzopinacoles, por ejemplo benzopinacol; peréteres, por ejemplo 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hexano (Trigonox® 101), peróxido de di-terc-butilo (Trigonox® B), di(terc-butilperoxiisopropil)benceno (Perkadox 14), peróxido de dicumilo (Perkadox BC-FF), e hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo (Trigonox® A80 o Trigonox® AW70) o hidroperóxidos, por ejemplo peróxidos de cetona, por ejemplo (hidro)peróxido de metilacetona (Butanox M50), (hidro)peróxido de acetilacetona (Trigonox® 44B).

- 35 Para curado en el intervalo de temperatura de 130 a 160°C, pueden aplicarse perésteres, por ejemplo peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox® C), peroxiacetato de terc-butilo (Trigonox® F-C50), peroxibenzoato de terc-amilo (Trigonox® 127), peroxiacetato de terc-amilo (Trigonox® 133-CK60), 2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox® 21S), peroxidietilacetato de terc-butilo (Trigonox® 27) o monopercarbonatos, por ejemplo peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® 117), peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo (Trigonox® BPC75), peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-amilo (Trigonox® 131) o peróxidos de cetal, por ejemplo 1,1-di(terc-butilperoxi)3,3,5-dimetilciclohexano (Trigonox® 29), di(terc-amilperoxi)ciclohexano (Trigonox® 122-C80).

- 40 Para curado en el intervalo de temperatura de 90 a 130°C, pueden utilizarse adecuadamente peranhídridos, por ejemplo peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo (Perkadox SE-10), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo) (Trigonox® 36-C75) o azocompuestos, por ejemplo 2,2'-azodi(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) o 1,1'-azodi(hexahidrobencenitrilo) o perésteres, por ejemplo peroxipivalato de di-t-butilo (Trigonox® 25-C75), peroxineoheptanoato de terc-butilo (Trigonox® 257-C75), peroxineodecanoato de cumilo (Trigonox® 99-C75).

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

Preferiblemente, el iniciador térmico de radicales es un peróxido, más preferiblemente un peróxido seleccionado del grupo de peroxiésteres, monoperoxycarbonatos y mezclas de los mismos.

- 50 El catalizador para el iniciador térmico de radicales puede seleccionarse del grupo de aminas, preferiblemente aminas terciarias o aminas aromáticas: diaminas, poliaminas, acetoacetamidas, sales de amonio, catalizadores de metales de transición o mezclas de los mismos; preferiblemente, el catalizador para el iniciador térmico de radicales es un catalizador de metal de transición.

El catalizador de metal de transición puede seleccionarse del grupo de sales de metales de transición, complejos de metales de transición y mezclas de los mismos. Los metales de transición son elementos con números atómicos desde/igual a 21 y hasta/igual a 79. En química y física, el número atómico (conocido también como el número de protones) es el número de protones que se encuentran en el núcleo de un átomo. El mismo se representa tradicionalmente por el símbolo Z. El número atómico identifica específicamente un elemento químico. En un átomo de carga neutra, el número atómico es igual al número de electrones. Ejemplos de catalizadores de metales de transición adecuados son las sales y complejos de los metales de transición siguientes: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, preferiblemente Mn, Fe, Co o Cu. Desde una perspectiva ambiental, es muy preferible utilizar Cu, Fe o Mn. Por tanto, la invención se refiere también a una composición de recubrimiento de polvo en la cual el catalizador de metal de transición se selecciona del grupo de sales o complejos de Cu, Fe, Mn y mezclas de los mismos.

La parte de sal o complejo de los catalizadores de metal de transición es preferiblemente orgánica, por ejemplo sales de ácidos orgánicos de metales de transición o derivados de las mismas, por ejemplo carboxilatos de metales de transición o acetoacetatos de metales de transición, pudiendo utilizarse por ejemplo etilhexanoato de un metal de transición. Si se utiliza un compuesto de cobre, el mismo puede encontrarse por ejemplo en forma de una sal de cobre⁺ o una sal de cobre²⁺. Si se utiliza un compuesto de manganeso, el mismo puede encontrarse por ejemplo en la forma de una sal de manganeso²⁺ o sal de manganeso³⁺. Si se utiliza un compuesto de cobalto, el mismo puede encontrarse por ejemplo en la forma de una sal de cobalto²⁺.

La cantidad óptima de catalizador de metal de transición depende de la elección de catalizador de metal de transición y del iniciador térmico de radicales, pero puede ser determinada también fácilmente por la persona experta en la técnica mediante experimentación de rutina. Generalmente, la cantidad de catalizador de metal de transición puede seleccionarse dentro del intervalo que va desde 0,00001 a 25 mmol de catalizador de metal de transición/kg del sistema de resina.

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

Un inhibidor de hidroquinona está presente en el polvo (A) y/o el polvo (B). Ejemplos de inhibidores de hidroquinona (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.

Por supuesto, es posible también utilizar una mezcla de inhibidores (los arriba mencionados) o utilizar un inhibidor de hidroquinona en combinación con (mezclas de) uno o más inhibidores distintos, tales como por ejemplo compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, o benzoquinonas.

El inhibidor de hidroquinona se selecciona del grupo de metilhidroquinonas y t-butilhidroquinonas.

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

El inhibidor de hidroquinona puede añadirse al polvo (A) y/o al polvo (B) después de la síntesis de la resina. Alternativamente, el inhibidor de hidroquinona puede añadirse antes o durante la síntesis de la resina.

Preferiblemente, el inhibidor de hidroquinona está presente en al menos el polvo (A).

La resina contiene insaturaciones reactivas en las cuales las insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones. Por insaturaciones reactivas se entiende que los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones son reactivos frente a los radicales generados por un iniciador térmico de radicales. Para evitación de dudas, las insaturaciones reactivas no incluyen anillos aromáticos.

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

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

determinó teóricamente dividiendo el Mn por la cantidad de insaturaciones añadidas durante la síntesis de la resina y/o el co-reticulador.

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

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

Ejemplos del modo de introducir la insaturación reactiva en la resina se describen a continuación.

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

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

20

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

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

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

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

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

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

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

50 La resina puede ser también un poliacrilato, conocido también como resina acrílica. Generalmente, una resina acrílica está basada en alquilésteres de ácido (met)acrílico opcionalmente en combinación con estireno. Estos alquilésteres de ácido (met)acrílico pueden estar reemplazados por ácidos (met)acrílicos con funcionalidad hidroxilo o glicidilo. Ejemplos de alquilésteres de ácido (met)acrílico incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato

de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo y mezclas de los mismos.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

30 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 fenilenodi(óxido acético), ácido sebácico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico y/o ácido azelaico.

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

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

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

Pueden prepararse por ejemplo poliureas utilizando reacciones de poliadición habituales, conocidas generalmente, de un (poli)isocianato con una (poli)amina en presencia, en caso necesario, de un catalizador y otros aditivos similares a lo que se ha descrito arriba para los poliuretanos. (Poli)aminas adecuadas para la preparación de

poliureas incluyen las que se ilustran anteriormente para las poliamidas. (Poli)isocianatos adecuados para la preparación de poliureas incluyen los que se han ilustrado anteriormente para los poliuretanos.

5 La insaturación reactiva puede incorporarse en la cadena principal de la resina, por ejemplo por reacción de un monómero con funcionalidad hidroxilo (tal como los polialcoholes mencionados anteriormente) 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 incorporar insaturación reactiva en la cadena principal por reacción de un monómero con funcionalidad hidroxilo con un ácido carboxílico insaturado son por ejemplo poliésteres.

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

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

20 Asimismo es posible conectar la insaturación reactiva al extremo (o extremos) de la resina, por ejemplo por reacción de un grupo terminal con funcionalidad hidroxilo, funcionalidad epóxido o funcionalidad amina 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. Asimismo, una resina que tiene un grupo terminal hidroxilo, amina o glicidilo puede hacerse reaccionar con tales ácidos carboxílicos.

25 También, o alternativamente, pueden modificarse resinas con funcionalidad hidroxilo o amina con compuestos hidroxifuncionales que contienen una insaturación reactiva por reacción con un diisocianato formando enlaces uretano y/o urea. Esta modificación puede realizarse tanto en grupos hidroxilo colgantes como en grupos hidroxilo terminales.

El peso por insaturación (WPU) de la resina como se determina utilizando $^1\text{H-NMR}$ es usualmente menor que 7.500, preferiblemente menor que 1.500, por ejemplo menor que 1150 o menor que 1100 o menor que 1.000 g/mol, y/o preferiblemente mayor que 100, más preferiblemente mayor que 250 g/mol, por ejemplo mayor que 500 g/mol.

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

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

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

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

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

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

50 Se desea tener una resina, preferiblemente un poliéster, con un índice de acidez inferior a 10, preferiblemente inferior a 5 mg KOH por g de resina en el caso de que se utilice un co-reticulador de viniléter o viniléster en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención. En el caso de utilizar un co-reticulador distinto de un viniléter o un viniléster, el índice de acidez de la resina, preferiblemente un poliéster, puede oscilar desde 0 a 250, por ejemplo desde 0 a 60 mg KOH por g de la resina.

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

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

Ejemplos de co-reticuladores adecuados incluyen los seleccionados del grupo de acrilatos, metacrilatos, vinilésteres, viniléteres, vinil-amidas, alquinéteres, alquinésteres, alquinamidas, alquinaminas, propargil-éteres, propargil-ésteres, itaconatos, enaminas, alilos, tioles y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el co-reticulador se selecciona del grupo de alilos, acrilatos, metacrilatos, vinilésteres, viniléteres, vinilamidas, alquinéteres, alquinésteres, alquinamidas, alquinaminas, propargil-éteres, propargil-ésteres, itaconatos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el co-reticulador se selecciona del grupo de viniléteres, vinilésteres y mezclas de los mismos.

Un acrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto acrilato (véase fórmula (1) en la Tabla 1). Un metacrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto metacrilato (véase fórmula (2) 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 se dan en esta memoria (véase por ejemplo la parte de 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 contenga insaturaciones basadas en ácido (met)acrílico como co-reticulador.

Un viniléster es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto viniléster (véase fórmula (3) en la Tabla 1). Ejemplos de vinilésteres incluyen vinilésteres mono-funcionales, por ejemplo viniléster de ácido esteárico, viniléster de ácido palmítico, viniléster de ácido benzoico, viniléster de ácido láurico, viniléster de ácido hexanoico, viniléster de ácido piválico, viniléster de ácido oleico, viniléster de ácido metacrílico, viniléster de ácido decanoico, viniléster de ácido bromoacético, viniléster de ácido mirístico, viniléster de ácido valérico, viniléster de ácido nonanoico, viniléster de ácido heptanoico, viniléster de ácido fenilacético, (di)viniléster de ácido maleico, viniléster de ácido undecanoico, viniléster de ácido yodoacético, viniléster de ácido 2-naftoico, viniléster de ácido 3-cloro-butírico, viniléster de ácido 4-cloro-butírico y viniléster de ácido 2-cloro-butírico; vinilésteres difuncionales, tales como por ejemplo diviniléster de ácido adípico, diviniléster de ácido fumárico, diviniléster de ácido sebáico, diviniléster de ácido ftálico y diviniléster de ácido tereftálico; y vinilésteres polifuncionales, por ejemplo triviniléster de ácido trimelítico.

Un viniléter es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto viniléter (véase fórmula (4) en la Tabla 1). El co-reticulador en la composición de recubrimiento de polvo de la presente invención es por ejemplo un viniléter. Ejemplos de viniléteres líquidos incluyen viniléteres funcionalizados con mono-(alcoholes), por ejemplo etilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, 2-hidroxiethylviniléter, dietilenglicol-monoviniléter o 4-(hidroximetil)ciclohexilmetilviniléter (1,4-ciclohexanodimetanolviniléter); viniléteres difuncionalizados con alcoholes, tales como por ejemplo butanodiol-diviniléter, dietilenglicol-diviniléter, trietilenglicol-diviniléter, tetraetilenglicol-diviniléter, poli-THF[®] 290-diviniléter, hexanodiol-diviniléter, 1,4-ciclohexanodimetanol-diviniléter; viniléteres trifuncionalizados con alcoholes, por ejemplo trimetilol-propano-triviniléter, 1,2,4-trivinilciclohexano; y viniléteres mono-aminofuncionales, por ejemplo 3-amino-propilviniléter.

Por ejemplo, un viniléter se puede preparar a partir de un éster dimetílico y un viniléter hidroxifuncional, con formación de un viniléteréster.

Ejemplos de viniléteres amorfos o semi-cristalinos incluyen viniléter-uretanos, viniléter-poliéster-uretanos, viniléter-ureas y viniléter-poliésterureas. La parte poliéster de un viniléter-poliéster-uretano es generalmente un producto de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos, y puede tener los mismos monómeros y puede sintetizarse análogamente a la síntesis de poliésteres como se ha descrito arriba. La parte poliéster de un viniléter-poliésteruretano puede ser saturada o insaturada y puede ser similar a la resina.

Con objeto de preparar un viniléter-uretano, puede hacerse reaccionar un isocianato con un viniléter hidroxifuncional y/o un polialcohol. Para preparar un viniléter-poliésteruretano, puede hacerse reaccionar un isocianato con un

viniléter hidroxifuncional y un poliéster hidroxifuncional (por ejemplo un poliéster como se ha descrito anteriormente). Estas reacciones son reacciones habituales, generalmente conocidas, de poliadición de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en caso necesario en presencia de un catalizador y otros aditivos. Algunos ejemplos de catalizadores, otros aditivos, polialcoholes e isocianatos se dan en esta memoria (véase por ejemplo la parte sobre poliuretanos).

- 5 Ejemplos de viniléteres incluyen también vinileterpoliésteres, que pueden prepararse por ejemplo a partir de poliésteres con funcionalidad ácida (por ejemplo como se ilustra en esta memoria) con viniléteres hidroxifuncionales (por ejemplo como se ilustran en esta memoria). Por supuesto, es posible también preparar vinileterpoliésteres por transesterificación de poliésteres hidroxifuncionales o alquilfuncionales con viniléteres hidroxifuncionales.

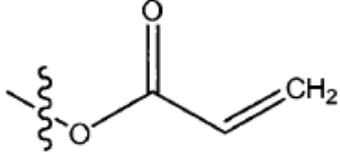
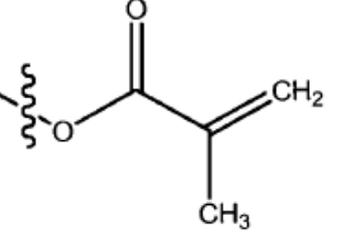
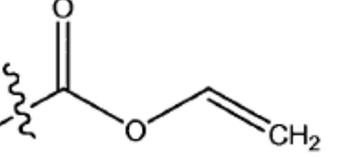
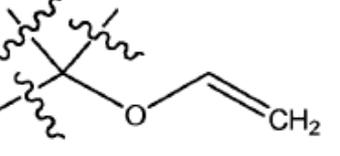
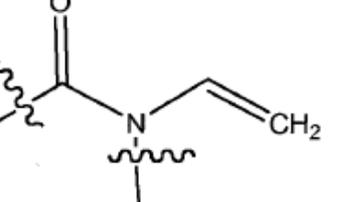
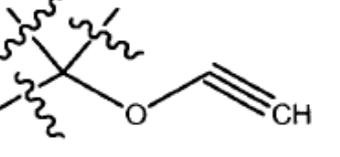
- 10 Una vinilamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto vinilamida (véase fórmula (5) en la Tabla 1). Un alquinéter es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinéter (véase fórmula (6) en la Tabla 1). Un alquinéster es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinéster (véase fórmula (7) en la Tabla 1). Una alquinamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinamida (véase fórmula (8) en la Tabla 1). Una alquinamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinamina (véase fórmula (9) en la Tabla 1). Un propargil-éter es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto propargil-éter (véase fórmula (10) en la Tabla 1). Un propargiléster es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto propargiléster (véase fórmula (11) en la Tabla 1).

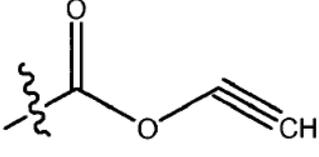
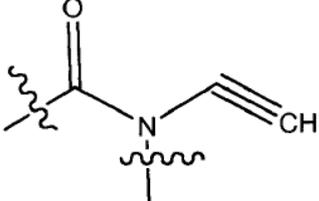
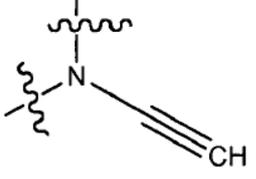
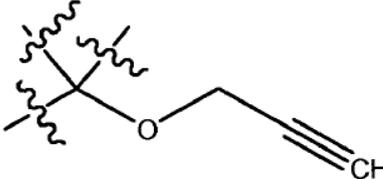
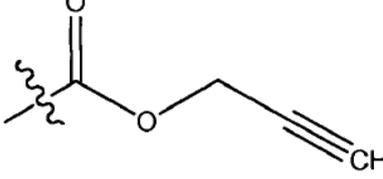
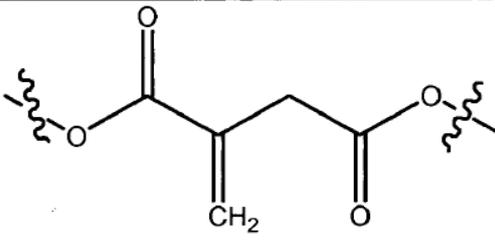
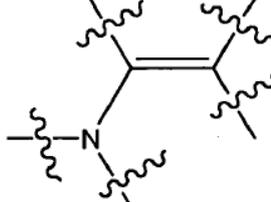
- 20 Un itaconato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto itaconato (véase fórmula (12) en la Tabla 1). Ejemplos de itaconatos líquidos incluyen itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo. Ejemplos de itaconatos sólidos incluyen itaconato de dimetilo. Ejemplos de itaconatos amorfos son como se han dado anteriormente, (véase por ejemplo la parte sobre una resina modificada con monoésteres de ácido itacónico o ácido itacónico). Dado que las resinas que contienen insaturaciones basadas en ácido itacónico pueden homopolimerizarse, se puede utilizar una resina que contiene insaturaciones basadas en ácido itacónico en combinación con un oligómero o polímero que contiene insaturaciones basadas en ácido itacónico como co-reticulador.

- Una enamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto enamina (véase fórmula (13) en la Tabla 1).
- 25 Como se define en esta memoria, un monómero tiene un Mn inferior a 500 Da, un oligómero tiene un Mn inferior a 1.500 Da y un polímero tiene un Mn de al menos 1.500 Da.

- 30 Tabla 1. El co-reticulador para uso en la composición de la presente invención, se selecciona del grupo de monómeros, oligómeros o polímeros que comprenden uno o más de los restos siguientes: (met)acrilato, viniléster, viniléter, vinil-amida, alquinéter, alquinéster, alquinamida, alquinamina, propargiléster, propargiléter, itaconato y/o restos enamina. Los puntos de unión de los restos se indican con



Fórmula estructural	Nombre
 <p style="text-align: center;">(1)</p>	acrilato
 <p style="text-align: center;">(2)</p>	metacrilato
 <p style="text-align: center;">(3)</p>	viniléster
 <p style="text-align: center;">(4)</p>	viniléter
 <p style="text-align: center;">(5)</p>	vinilamida
 <p style="text-align: center;">(6)</p>	alquinéter

Fórmula estructural	Nombre
 <p style="text-align: right;">(7)</p>	alquinéster
 <p style="text-align: right;">(8)</p>	alquinamida
 <p style="text-align: right;">(9)</p>	alquinamina
 <p style="text-align: right;">(10)</p>	propargiléter
 <p style="text-align: right;">(11)</p>	propargiléster
 <p style="text-align: right;">(12)</p>	itaconato
 <p style="text-align: right;">(13)</p>	enamina

- 5 En el caso de que los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo sustractor de electrones en la resina sean capaces de reaccionar con la resina propiamente dicha (es decir que la resina es homopolimerizable, como puede ser el caso para algunas resinas que contienen restos acrilato, metacrilato o itaconato, la resina y el co-reticulador pueden contener los mismos restos, y en una realización especial, la presencia de un co-reticulador separado es por tanto opcional y la resina y el co-reticulador pueden ser iguales.
- En el caso de que la resina sea incapaz de homopolimerización, precisa estar presente un co-reticulador separado para lograr el curado. Para evitar dudas, dentro del marco de la invención, una resina puede homopolimerizarse si las insaturaciones reactivas en las resinas son capaces de reaccionar unas con otras después de la iniciación por radicales por el iniciador térmico de radicales.
- 10 El co-reticulador separado puede ser (semi-) cristalino o amorfo. Asimismo, puede utilizarse un co-reticulador líquido. Preferiblemente, el co-reticulador es no volátil a las temperaturas y presiones utilizadas durante el procesamiento, aplicación y almacenamiento de la composición de recubrimiento de polvo.
- 15 El peso por insaturación del co-reticulador tal como se determina utilizando ¹H-NMR es preferiblemente inferior a 870 g/mol, por ejemplo inferior a 680 g/mol, por ejemplo inferior a 650 g/mol, por ejemplo inferior a 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-reticulador no es crítico y puede variar entre límites amplios; por ejemplo el Mn puede estar comprendido entre 100 y 20.000 Da.
- 20 La cantidad de co-reticulador utilizada en la composición de recubrimiento de polvo no es crítica en principio, especialmente si se utiliza una resina homopolimerizable. En el caso de que la resina no sea susceptible de homopolimerización, por ejemplo, la ratio molar de las insaturaciones en el co-reticulador y las insaturaciones en la resina puede estar comprendida entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Con preferencia, en este caso, se utilizan cantidades aproximadamente equimolares de insaturaciones en el co-reticulador y la resina.
- En una realización de la invención, la resina que contiene las insaturaciones reactivas y el co-reticulador opcional están presentes a la vez en el polvo (A) y en el polvo (B).
- 25 En otra realización de la invención, el inhibidor de hidroquinona está presente tanto en el polvo (A) como en el polvo (B).
- En otra realización adicional de la invención, la resina que contiene las insaturaciones reactivas, el co-reticulador opcional y el inhibidor de hidroquinona están presentes a la vez en el polvo (A) y el polvo (B).
- 30 La preparación de las composiciones de recubrimiento de polvo ha sido descrita por Misev in "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley).
- 35 Una vía común para preparar un polvo consiste en mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en un extrusor para obtener un extrudato, enfriar el extrudato obtenido hasta que se solidifica el mismo y triturarlo en gránulos o escamas que se muelen ulteriormente para reducir el tamaño de partícula, seguido por clasificación apropiada a fin de obtener un polvo del tamaño de partícula adecuado.
- Para obtener una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes, se mezclan físicamente al menos dos polvos.
- La invención se refiere también a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes conforme a la invención, que comprende los pasos de:
- 40 (a) formar el polvo (A) utilizando un método conocido per se
- (b) formar el polvo (B) utilizando un método conocido per se
- (c) mezclar físicamente el polvo (A) y el polvo (B) para formar la composición de recubrimiento de polvo de dos componentes.
- En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:
- 45 1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención a un sustrato de tal modo que el sustrato se recubre parcial o totalmente con un recubrimiento,
- 2) calentar el sustrato parcial o totalmente recubierto obtenido durante tanto tiempo y a una temperatura tal que el recubrimiento se cura al menos parcialmente.

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

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

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

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

15 La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede contener opcionalmente aditivos usuales, tales como por ejemplo cargas/pigmentos, agentes desgasificadores, agentes de flujo, o (foto)estabilizadores. Debe indicarse que ninguno de estos aditivos usuales se considera que sean 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 metálicos. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (fotoestabilizadores amínicos impedidos). Ejemplos de agentes desgasificadores incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol. Pueden añadirse también otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la susceptibilidad de tribocarga.

20

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

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

30 Sustratos termosensibles incluyen sustratos de material plástico, sustratos de madera, por ejemplo madera compacta, tal como por ejemplo: madera de frondosas, madera de coníferas, madera contrachapada; chapa de madera, tablero de partículas, tablero de fibras de baja densidad, tablero de fibras de densidad media y tablero de fibras de alta densidad, OSB (Tablero de Cordones Orientados), laminados de madera, tablero de virutas y otros sustratos en los cuales la madera es un constituyente importante, tales como por ejemplo sustratos de madera recubiertos de papel metalizado, madera técnica, madera modificada con plástico, sustratos de material plástico o composiciones madera-plástico (WPC); sustratos con fibras celulósicas, por ejemplo sustratos de cartón o papel; sustratos textiles y sustratos de cuero.

35

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

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

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

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

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

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

10 Mercados de recubrimiento plásticos específicos en los que puede utilizarse la composición de recubrimiento de polvo de la invención incluyen aplicaciones de automóviles, tales como piezas interiores de coches, cubiertas de ruedas, parachoques, piezas bajo el capó, suelos flexibles, artículos de deportes, cosméticos, aplicaciones audiovisuales, tales como aparatos de TV, cubiertas de computadora, teléfonos, aparatos electrodomésticos y antenas parabólicas.

EJEMPLOS

La invención se explica con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos que siguen.

Sección experimental

15 Síntesis y aplicación del recubrimiento de polvo

Tabla 2: Productos químicos

Nombre químico	Nombre comercial	Descripción o uso
Neopentil-glicol		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		Inhibidor
Terc-butil-catecol		Inhibidor
Bis(2-etilhexanoato) de cobalto, conocido también como octanoato de cobalto	Octanoato de cobalto COMMET [®] de De Monchy International B.V.	Acelerador
Bis(4-vinil-oxibutil)- hexametilenodiuretano	URACROSS [®] P3307 de DSM	Co-reticulador
	Byk [®] 361-N de Byk	Agente de flujo

Síntesis de resinas: Procedimiento general

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

20 Síntesis de la resina (resina A)

25 Una vasija de reacción provista de termómetro, agitador y dispositivo de destilación, se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para el primer paso (la totalidad de los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se indica en la Tabla 3. Se aplicó luego agitación y se hizo pasar una corriente suave de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras se mantenía la temperatura a 220°C. Subsiguientemente, para el segundo paso se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de un inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 220°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 15 mg KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió a 205°C. La tercera etapa de la preparación del poliéster se llevó a cabo a presión reducida hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó a un valor inferior a 5 mg KOH/g de resina por reacción de los grupos ácidos remanentes de la resina con un

grupo carbonato de alquileo (véase en la Tabla 3 el producto químico utilizado). La cantidad usada era dependiente del índice de acidez antes de la adición.

Análisis de la resina:

- 5 Las medidas de la temperatura de transición vítrea (Tg) (punto de inflexión) y las medidas de la temperatura de fusión se llevaron a cabo por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un equipo Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N₂ y a una tasa de calentamiento de 5°C/min. Las medidas de 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 tasa de cizalladura aplicada era 70 s⁻¹. Los índices de acidez e hidroxilo de las resinas se determinaron volumétricamente conforme a ISO2114-2.000 e ISO4629-1978, respectivamente.
- 10 El peso por insaturación (WPU) se determinó por ¹H-NMR en un espectrómetro NMR Varian de 300 MHz utilizando pirazina como estándar interno. Los espectros registrados se realizaron totalmente con software ACD y se calcularon las áreas pico de todos los picos.

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

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

- 15 W_{pyr} y W_{resin} son pesos de pirazina (es el patrón interno) y resina, respectivamente, expresados en las mismas unidades. MW_{pyr} es el peso molecular de la pirazina (= 80 g/mol). A_{c=c} es el área pico para los hidrógenos unidos a los enlaces dobles carbono-carbono (componente C=C) de las insaturaciones reactivas en la resina; N_{c=c} es el número de hidrógenos de dicho componente C=C particular. A_{pyr} es el área pico para pirazina y N_{pyr} es el número de hidrógenos (= 4).
- 20 Tabla 3: Síntesis y propiedades de la resina utilizada

Resina Núm.	A
Monómeros	Cantidad (% molar)
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 por NMR)	1130
Mn (teórico)	2723
Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	42,7
Índice de ácido (mg KOH/g)	3,1
Tg (°C)	46,5
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	21,2

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

Las composiciones de la composición de recubrimiento de polvo ensayada se dan en las tablas que siguen. Los componentes se sometieron a extrusión a 60°C utilizando un extrusor Prism de doble hélice (200 rpm, par de torsión

5 > 90%). El extrudato se molió y se tamizó; las fracciones de tamizado menores que 90 micrómetros (1 micrómetro = $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{m}$) se utilizaron como composición de recubrimiento de polvo. Ambos polvos x-1 y x-2 se mezclaron en seco en una ratio 1:1. Las composiciones de recubrimiento de polvo mezcladas en seco se aplicaron con una pistola de pulverización de aplicación de polvo en corona sobre un panel de aluminio ALQ y se curaron a diversas temperaturas durante 10 minutos en un horno de convección (Heraeus UT 6120). El espesor de la capa de recubrimiento aplicada era aproximadamente 60 μm .

Frotamientos dobles con acetona

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

10 Gitterschnitt

La adhesión del recubrimiento de polvo al sustrato se midió utilizando el test de Gitterschnitt conforme a ISO2409:2007.

Test de penetración lenta de Erichsen

15 La flexibilidad del recubrimiento de polvo se midió utilizando el test de Penetración Lenta de Erichsen conforme a ISO 1520:2006.

Preparación de la composición de recubrimiento de polvo

20 La ratio resina:co-reticulador se selecciona 1:1 sobre insaturación molar. La cantidad de iniciador en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina (v.g. x moles de iniciador por kg del sistema de resina). La cantidad de inhibidor en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina. La cantidad de acelerador en el sistema de iniciación está basada en el peso total del sistema de resina (v.g. x moles de acelerador por kg del sistema de resina). La cantidad de agente de flujo se calcula en % en peso de la composición total de recubrimiento de polvo.

Ejemplo 1 y experimentos comparativos A-

25 Se prepararon recubrimientos de polvo de dos componentes empleando las composiciones descritas a continuación. Los polvos x.1 y x.2 se mezclaron como mezcla en seco y se aplicaron en forma de polvo.

Tabla 4

	Polvo 1.1	Polvo 1.2	Polvo A.1	Polvo A.2
Resina	A	A	A	A
Co-reticulador	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307
Inhibidor	Terc-butil-hidroquinona 500 ppm	Terc-butil-hidroquinona 500 ppm	Terc-butil-catecol 500 ppm	Terc-butil-catecol 500 ppm
Iniciador	Trigonox® C 155 mol/kg		Trigonox® C 155 mmol/kg	
Acelerador Etilhexanoato de cobalto (10%Co)		6 mmol/kg		6 mmol/kg
Agente de flujo Byk® 361-N	0,5 % p	0,5 % p	0,5 % p	0,5 % p
Temperatura para 100 ADR del recubrimiento de polvo curado	100		100	
Gitterschnitt EN ISO 2409 0 = muy bueno, 4 = malo	0		4	
Penetración lenta Erichsen (mm)	3,8		2,1	

Estos ejemplos demuestran que las composiciones de la invención que comprenden un inhibidor de hidroquinona exhiben una mejor adhesión (como se demuestra por un número más bajo en el test de Gitterschnitt) y una mejor flexibilidad (como se demuestra por un número mayor en el ensayo de penetración lenta de Erichsen).

Ejemplo 2 y experimentos comparativos B

- 5 Se prepararon recubrimientos de polvo de dos componentes empleando las composiciones descritas a continuación. Los polvos x·1 y x·2 se mezclaron como mezcla en seco y se aplicaron en forma de polvo.

Tabla 5

	2.1	2.2	B.1	B.2
Resina	A	A	A	A
Co-reticulador	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307	Uracross® P 3307
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%Co)				6 mmol/kg
Acelerador naftenato de cobalto (8%Cu)		6 mmol/kg		
Agente de flujo Byk® 361-N	0,5% p	0,5% p	0,5% p	0,5% p
ADR alcanzados a 80°C	40		20	
ADR alcanzados a 90°C	95		30	

- 10 Como puede verse por la tabla anterior, la composición de la invención que comprende una sal o complejo de Cu como catalizador para el iniciador de radicales proporciona un recubrimiento de polvo que tiene un curado mejor a temperaturas bajas (como puede verse por la cantidad de ADRs alcanzados) que una composición que comprende un catalizador de Co como catalizador para el iniciador de radicales.

Desde una perspectiva ambiental, es deseable utilizar una sal o complejo de Cu, Fe o Mn, en lugar de una sal o complejo de Co.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento de polvo termocurable que comprende una mezcla de un polvo (A) y un polvo (B),
en donde el polvo (A) comprende
 - 5 - un iniciador térmico de radicales
en donde el polvo (B) comprende
 - un catalizador para el iniciador térmico de radicales
en donde el polvo (A) no comprende un catalizador para el iniciador térmico de radicales y en donde el polvo (B) no comprende un iniciador térmico de radicales, en donde una resina que contiene insaturaciones reactivas está presente en el polvo (A) y/o el polvo (B),
 - 10 en donde está presente un inhibidor de hidroquinona en el polvo (A) y/o el polvo (B), en donde en el caso de que las insaturaciones reactivas en la resina no sean capaces de reaccionar unas con otras después de la iniciación térmica por radicales, está presente en el polvo (A) y/o el polvo (B) un co-reticulador, co-reticulador que tiene la capacidad de reaccionar con las insaturaciones reactivas en la resina después de la iniciación por radicales.
- 15 2. Composición conforme a la reivindicación 1, en donde el inhibidor de hidroquinona se selecciona del grupo de metilhidroquinonas y t-butilhidroquinonas.
3. Composición conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el catalizador para el iniciador térmico de radicales es un catalizador de metal de transición.
4. Composición conforme a la reivindicación 3, en donde el catalizador de metal de transición se selecciona del grupo de sales o complejos de Cu, Mn, Fe y mezclas de los mismos.
- 20 5. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el iniciador térmico de radicales es un peróxido seleccionado del grupo de peroxiésteres, monoperoxicarbonatos y mezclas de los mismos.
6. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la resina contiene insaturaciones reactivas basadas en ácido maleico y/o en ácido fumárico.
- 25 7. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la resina es poliéster.
8. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el co-reticulador se selecciona del grupo de alilos, acrilatos, metacrilatos, vinilésteres, viniléteres, vinil-amidas, alquínéteres, alquínésteres, alquinamidas, alquinaminas, propargil-éteres, propargil-ésteres, itaconatos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos.
- 30 9. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el co-reticulador se selecciona del grupo de viniléteres, vinilésteres y mezclas de los mismos.
10. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la resina que contiene las insaturaciones reactivas y el co-reticulador opcional están presentes a la vez en el polvo (A) y en el polvo (B).
11. Composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el inhibidor de hidroquinona está presente a la vez en el polvo (A) y en el polvo (B).
- 35 12. Proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo de dos componentes conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que comprende los pasos de:
 - (a) formar el polvo (A)
 - (b) formar el polvo (B)
 - 40 (c) mezclar físicamente el polvo (A) y el polvo (B) para formar la composición de recubrimiento de polvo de dos componentes.
13. Proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:

- 1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 a un sustrato para obtener un sustrato recubierto,
 - 2) calentar el sustrato recubierto.
- 5 14. Sustrato que está total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento de polvo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
15. Uso de una composición de recubrimiento de polvo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 para recubrir un sustrato termosensible.
16. Uso de una composición de recubrimiento de polvo conforme a la reivindicación 15 en donde el sustrato termosensible es madera.