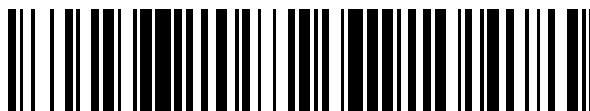


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 548**

51 Int. Cl.:

C09D 167/02 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009 E 09705678 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2247680**

54 Título: **Composiciones en polvo**

30 Prioridad:

31.01.2008 EP 08101147

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

12.05.2015

73 Titular/es:

**ALLNEX ITALY SRL (100.0%)
Via Matteo Bianchi, 62
36060 Romano d'Ezzelino , IT**

72 Inventor/es:

**CAVALIERI, ROBERTO;
MINESO, ALESSANDRO;
MOENS, LUC y
FAVRIN, DELFIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 535 548 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 en polvo

Introducción

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones en polvo (termoendurecibles) que proporcionan revestimientos que están sustancialmente libres de defectos.

10 Las composiciones en polvo son ampliamente utilizadas como pinturas y barnices para revestir muchos artículos puesto que poseen numerosas ventajas. Estas son preferidas con respecto a las composiciones que utilizan disolventes orgánicos que son difíciles de manipular y también hay muy poco desperdicio, puesto que únicamente se retiene el polvo que está en contacto directo con el artículo, y cualquier exceso de polvo es, en principio, enteramente recuperable y reutilizable. Los polvos contienen generalmente aglutinantes orgánicos, pigmentos, catalizadores y diversos aditivos para adaptar sus propiedades al uso previsto de los mismos.

15 Existen diversos tipos de aglutinantes incluyendo los que contienen una mezcla de poliésteres que comprenden uno o más grupos funcionales (tales como poliésteres con grupo funcional carboxilo) y uno o más compuestos que tienen grupos funcionales susceptibles de reaccionar con los grupos funcionales del poliéster (tales como isocianurato de triglicidilo, y/o copolímeros acrílicos con grupo funcional glicidilo).

20 Los poliésteres adecuados para preparar barnices y pinturas en polvo ya se han descrito en numerosos artículos y patentes. Estos poliésteres se preparan usualmente a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, principalmente de ácido tereftálico (TPA, del inglés terephthalic acid) y ácido isoftálico (IPA, del inglés isophthalic acid) y opcionalmente una proporción menor de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, y a partir de diversos polioles tales como etilenglicol, neopentilglicol (NPG), 1,6-hexanodiol, y/o trimetilolpropano (TMP).

25 En general, los polioles utilizados para preparar estos poliésteres contienen una alta proporción (típicamente >85% en peso) de NPG para mejorar la capacidad de formación de películas del poliéster resultante y la composición en polvo que lo contiene. Esto da como resultado un revestimiento sin defectos de superficie. El NPG es costoso, de manera que para preparar composiciones en polvo más asequibles que además estén libres de defectos de superficie, es deseable preparar el componente poliéster utilizando menores cantidades de NPG y una mayor proporción de alcoholes polihídricos más económicos (tal como, por ejemplo, etilenglicol y dietilenglicol). Los defectos de superficie del revestimiento aumentan cuando los poliésteres se forman a partir de mezclas de polioles que contienen una proporción aumentada de glicoles, tales como etilenglicol y dietilenglicol.

30 Sin embargo, se han descrito en diversas publicaciones los poliésteres formados a partir de polioles ricos en etilenglicol y dietilenglicol .

Técnica anterior

35 El documento de patente JP 1999-228676 da a conocer una composición de resina para revestimientos en polvo con una resistencia a la intemperie y a los disolventes mejorada. El poliéster es carboxilo funcional con un índice de acidez (AN, del inglés acid number) de 13 a 85 mg de KOH / g y comprende un componente diácido de 70 a 100% en moles de IPA y de 0 a 30% en moles de otro ácido dicarboxílico, y un componente glicol de 70 a 100% en moles de etilenglicol y de 0 a 30% en moles de otro diol alifático. El agente de curado es un agente de curado de β -hidroxialquilamida o isocianurato de triglicidilo.

40 El documento de patente US 4.065.438 da a conocer un procedimiento para producir resinas de poliéster ácidas que se utilizan para fabricar productos de revestimiento mediante la reacción con una resina epoxi, produciéndose dicho poliéster de la reacción de un prepolímero con un OH_n entre 40 y 200 mg de KOH/g, preparándose dicho prepolímero a partir de la reacción de al menos un alcohol alifático divalente, más particularmente etilenglicol, utilizado en una cantidad que corresponde entre 25 y 35% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción con TPA utilizado en una cantidad de 35 a 50% en peso, ácido trimelítico, utilizado en una cantidad de 8 a 15% en peso, utilizándose IPA en una cantidad de 5 a 30% en peso, dando así como resultado un prepolímero con funcionalidad hidroxilo que tras la reacción con IPA y opcionalmente con ácido adípico, se convierte en poliéster con funcionalidad ácido carboxílico con un AN de 50 a 100 mg de KOH/g. Los poliésteres tienen una funcionalidad entre 2 y 3. Todos los poliésteres según se ilustran, (ejemplos 1, 3, 4, 5 y 6) están basados en etilenglicol como el único diol, TPA, IPA y anhídrido trimelítico. Los polvos, obtenidos a partir de un aglutinante compuesto del poliéster y una resina epoxi de Bisfenol A (estando presente la resina epoxi en una cantidad igual o preponderante con respecto a la resina de poliéster) produce revestimientos que se caracterizan por su aspecto uniforme y por su tiempo de endurecimiento que es particularmente corto.

55 El documento de patente WO 03/082996 intenta reducir los defectos de superficie en un polvo que comprende un poliéster obtenido a partir de un alcohol polihídrico rico en etilenglicol. Se añade una triaquil amida o fosfina o un tetraquil amonio o haluro de fosfonio al polvo en una cantidad de 0,1 a 3% en peso basado en la cantidad de poliéster en la composición. Aunque se indica que este aditivo elimina los defectos de superficie también afecta la tribo-cargabilidad, velocidad de curado y fluidez del polvo.

Compendio de la invención

- Los intentos previos para resolver el problema de proporcionar revestimientos libres de defectos de superficie con polvos que contienen poliésteres formados a partir de polioles con menores cantidades de NPG son insatisfactorios, puesto que estos polvos son susceptibles de contaminarse y/o de presentar otros problemas, tales como el uso de aditivos indeseados. Por lo tanto, existe aún la necesidad de proporcionar este revestimiento en polvo que sea asequible para utilizar en aplicaciones generales que pueda proporcionar una superficie libre de defectos y que sea resistente a la contaminación.
- Los autores de la presente invención han encontrado ahora sorprendentemente, que algunos o todos los problemas descritos en la presente memoria pueden solucionarse mediante la invención como se describe en la misma.
- La presente invención se refiere a composiciones en polvo según se define en las reivindicaciones 1-14, a un procedimiento para su preparación según se define en la reivindicación 15, a un procedimiento de revestimiento según se define en la reivindicación 16, a un artículo y/o sustrato revestido según se define en la reivindicación 17 y a composiciones aglutinantes según se define en la reivindicación 18.
- Ventajosamente, el poliéster (A) se obtiene a partir de polioles que comprenden menores cantidades de neopentilglicol (NPG). Ventajosamente, el poliéster (A) se obtiene a partir de un poliol que comprende hasta 85% en peso de neopentilglicol (NPG).
- Ventajosamente, el copolímero acrílico que comprende opcionalmente un segundo grupo funcional, se utiliza en una pequeña cantidad. El copolímero acrílico se utiliza en una cantidad inferior a 9% en peso del aglutinante, ventajosamente inferior a 8%, preferiblemente inferior a 7%, más preferiblemente inferior a 6%, en peso, de copolímero acrílico. Ventajosamente, el copolímero acrílico se utiliza en una cantidad de al menos 0,2%, preferiblemente al menos 0,3%, más preferiblemente al menos 0,5%, al menos 1%, o posiblemente al menos 1,5%, en peso.
- En general, el copolímero acrílico se utiliza en una cantidad de 0,2 a 5%, preferiblemente de 0,3 a 5%, más preferiblemente de 0,2 a 3,5%, lo más preferiblemente de 0,3 a 3%, en peso (del aglutinante).
- El copolímero acrílico está compuesto ventajosamente de (o se obtiene a partir de): (A) de 30 a 100% en moles (preferiblemente de 30 a 95% en moles) de (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de etilo y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto al monómero que contiene grupo (met)acrililo. (B) de 0 a 60% en moles (preferiblemente de 5 a 60% en moles) de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo, caracterizado porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionándose dicho grupo (ciclo)alquilo preferiblemente de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo, y (C) de 0 a 45% en moles de un monómero que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado y grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.
- Opcionalmente, el (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de etilo es halogenado.
- Preferiblemente, los monómeros de copolímero acrílico utilizados comprenden al menos 60% en moles de dicho (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de etilo y/o dicho monómero etilénicamente insaturado distinto al monómero que contiene grupo (met)acrililo.
- En una realización de la presente invención, el copolímero acrílico comprende dicha segunda funcionalidad. Ventajosamente, sin embargo, el copolímero acrílico no comprende dicha segunda funcionalidad. Ventajosamente, el copolímero acrílico no comprende grupos funcionales que participan en la reacción de reticulación.
- Ventajosamente, el copolímero acrílico no comprende grupos seleccionados de grupos carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.
- Opcionalmente, se mezcla un ingrediente ulterior o adicional al poliéster (A) y copolímero acrílico (B). Por adicional (o ulterior) se entiende ventajosamente que (C) es distinto a (B) y (A).
- En una realización de la presente invención, se proporciona composiciones en polvo que comprenden, como aglutinante, una mezcla de un poliéster con grupo funcional carboxilo (obtenido a partir de polioles que comprenden menores cantidades de NPG), una pequeña cantidad de copolímero acrílico que comprende opcionalmente grupos funcionales carboxilo y/o glicidilo y un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos de ácido carboxílico sobre el o los polímeros.
- Preferiblemente, esta primera realización de la presente invención proporciona una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende un aglutinante co-reaccionable.
- (a) de aproximadamente 40% a aproximadamente 98% en peso de al menos un poliéster con grupo funcional carboxilo con una temperatura de transición vítrea superior a 40°C, en donde el poliéster se ha obtenido a partir de la reacción de:

- (i) un componente poliácido que comprende de aproximadamente 70 a aproximadamente 100% en peso del poliácido de ácido tereftálico (TPA) y/o ácido isoftálico (IPA) y de 0 a aproximadamente 30% en peso del poliácido de otro constituyente de poliácido; y
- 5 (ii) un poliol que comprende de 0 a aproximadamente 85% en peso del poliol de neopentilglicol (NPG) y de aproximadamente 15 a aproximadamente 100% en peso del poliol de otro poliol polihídrico;
- (b) de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso de al menos un copolímero acrílico que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000, comprendiendo el copolímero opcionalmente uno o más grupos funcionales carboxilo y/o uno o más grupos funcionales glicidilo;
- 10 (c) de aproximadamente 2 a aproximadamente 60% en peso de al menos una resina polifenoxi con grupo funcional glicidilo y/o un agente reticulador de poliepoxi y/o β -hidroxialquilamida; en donde, a menos que se indique otra cosa, los porcentajes anteriores se calculan con respecto al peso total de los componentes (a) (b) y (c) y se seleccionan para un total de 100%.
- Más preferiblemente, esta primera realización de la presente invención proporciona una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende un aglutinante co-reaccionable.
- 15 (a) de aproximadamente 40% a aproximadamente 96% en peso, de al menos un poliéster con grupo funcional carboxilo con una temperatura de transición vítrea superior a 40°C, en donde el poliéster se ha obtenido a partir de la reacción de:
- (i) un componente poliácido que comprende de aproximadamente 70 a aproximadamente 100% en peso del poliácido de ácido tereftálico (TPA) y/o ácido isoftálico (IPA) y de 0 a aproximadamente 30% en peso del poliácido de otro constituyente de poliácido; y
- 20 (ii) un poliol que comprende de 0 a aproximadamente 80% en peso del poliol de neopentilglicol (NPG) y de aproximadamente 20 a aproximadamente 100% en peso del poliol de otro poliol polihídrico;
- (b) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso de al menos un copolímero acrílico con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000, comprendiendo el copolímero opcionalmente uno o más grupos funcionales carboxilo y/o uno o más grupos funcionales glicidilo;
- 25 (c) de aproximadamente 3 a aproximadamente 60% en peso, de al menos una resina polifenoxi con grupo funcional glicidilo y/o un agente reticulador de poliepoxi y/o β -hidroxialquilamida;
- en donde, a menos que se indique otra cosa, los porcentajes anteriores se calculan con respecto al peso total de los componentes (a) (b) y (c) y se seleccionan para un total de 100%.
- 30 Se pueden añadir otros ingredientes convencionales adecuados a las composiciones y/o aglutinantes de la invención (por ejemplo, a cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria). Estos ingredientes pueden ser los ingredientes adicionales descritos en la presente memoria u otros ingredientes bien conocidos por los expertos en la técnica de formulación. Por ejemplo, se añaden ventajosamente moduladores de flujo a las composiciones de la invención.
- 35 Se ha encontrado que las composiciones de la invención tienen una excelente fluidez y se pueden utilizar para preparar revestimientos lisos con buenas propiedades mecánicas y sin ningún defecto tras la aplicación y el curado.
- Además, se proporciona un procedimiento para preparar una composición en polvo, comprendiendo dicho método las etapas de (a) combinar (A) un poliéster (obtenido a partir de polioles que comprende menores cantidades de NPG) en donde el poliéster comprende una primera funcionalidad, (B) al menos 0,2%, pero inferior a 9%, en peso del aglutinante de un copolímero acrílico, que comprende opcionalmente una segunda funcionalidad; y (C) un ingrediente opcional y adicional distinto a (A) y (B); para formar una mezcla de aglutinante; (b) añadir opcionalmente otros ingredientes a la mezcla de aglutinante para formar una formulación (c) homogeneizar y/o moler la formulación procedente de la etapa (b) para formar una composición en polvo.
- 40 Más específicamente, se proporciona un procedimiento para preparar una composición en polvo que comprende las etapas de (a) combinar (A) un poliéster, en donde el poliéster comprende una primera funcionalidad; (B) al menos 0,2%, pero inferior a 9%, en peso del aglutinante de un copolímero acrílico, que comprende opcionalmente una segunda funcionalidad; y (C) un ingrediente opcional o adicional distinto a (A) y (B); para formar una mezcla de aglutinante; (b) añadir opcionalmente otros ingredientes a la mezcla de aglutinante para formar una formulación (c) homogeneizar y/o triturar la formulación procedente de la etapa (b) para formar una composición en polvo.
- 45 Asimismo, se proporciona un método para revestir un artículo y/o un sustrato con una composición en polvo de la invención, que comprende las etapas de: (a) aplicar una composición en polvo de la invención a dicho artículo y/o sustrato para formar un revestimiento sobre el mismo; y (b) curar el revestimiento térmicamente y/o por irradiación.
- 50

Hay otro aspecto que concierne a un artículo y/o un sustrato revestido mediante dicho método. La invención proporciona además un artículo y/o un sustrato revestido con una composición de la invención.

Además, se proporciona el uso de un copolímero acrílico de la invención en un aglutinante para preparar una composición de revestimiento con defectos de superficie reducidos, comprendiendo además dicho aglutinante un poliéster (A) como se describió y posiblemente otro ingrediente (C) que puede ser un agente reticulante.

La invención también proporciona un aglutinante (utilizado) para preparar una composición de revestimiento en polvo con defectos de superficie reducidos, comprendiendo dicho aglutinante una mezcla de un poliéster (A) como se describió, (B) un copolímero acrílico de la invención y posiblemente otro ingrediente (C) que puede ser un agente reticulante.

A lo largo de la invención, el o los poliésteres, el o los copolímeros acrílicos y otro u otros componentes, pueden ser cualquiera de los descritos hasta ahora o en lo sucesivo.

Los copolímeros acrílicos utilizados en la composición de la presente invención, se deben de distinguir de los polímeros acrílicos que se añaden como promotores de fujo a las composiciones en polvo convencionales. Estos aditivos poliméricos se utilizan para nivelar el revestimiento a medida que migran a la superficie. Sin embargo, se ha encontrado que estos aditivos no resuelven el problema de susceptibilidad a la contaminación cuando se utiliza un poliéster preparado a partir de menores cantidades de NPG.

Definiciones

Como se utiliza en la presente memoria, a menos que el contexto indique otra cosa, las siguientes propiedades se midieron como sigue:

El peso molecular es un peso molecular medio numérico (también indicado como M_n) en unidades de daltons, medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, del inglés gel permeation chromatography).

La temperatura de transición vítrea (también indicada como T_g) se midió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calor de 20°C por minuto.

La viscosidad es una viscosidad de cono/placa medida en mPa.s por el método de Brookfield a la temperatura especificada según la norma ASTM D4287-88.

AN indica el índice de acidez de un material medido como la cantidad en mg de KOH requerida para neutralizar un gramo de material.

Otros términos convencionales de la ciencia de polímeros que se utilizan en la presente memoria (tales como polímero, monómero, oligómero, etc.) deben de tener los significados recomendados por UPAC, por ejemplo, como se define en *Pure Appl. Chem.*, Vol. 68, No.12, pp. 2287-2311, 1996, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

El término "comprende" como se utiliza en la presente memoria, se entiende que significa que la lista que sigue no es exhaustiva y que puede o no incluir cualquiera de otros términos adecuados adicionales, por ejemplo, una o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales como sea apropiado.

Poliéster

El poliéster con grupo funcional carboxilo que se utiliza para preparar la primera realización de la presente invención, puede tener preferiblemente un índice de acidez (AN) de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 mg de KOH/g, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 90 mg de KOH/g, lo más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 mg de KOH/g.

También se prefiere que los poliésteres utilizados en la presente memoria (tal como los poliésteres con grupo funcional carboxilo) sean amorfos. Más preferiblemente los poliésteres utilizados en la presente memoria también pueden caracterizarse por una o más de las siguientes propiedades:

M_n de aproximadamente 1.100 a aproximadamente 15.000 daltons, más preferiblemente de aproximadamente 1.600 a aproximadamente 8.500 daltons; T_g de 40 a 80°C; y/o viscosidad, de aproximadamente 5 mPa.s a 175°C a aproximadamente 15.000 mPa.s a 200°C.

Si el poliéster tiene grupo funcional carboxilo, está preferiblemente presente en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 98%, más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 96%, en peso (sobre el aglutinante).

50

Preparación**Poliácido**

El ácido utilizado para preparar los poliésteres utilizados en la presente invención, pueden comprender preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 100% en peso de TPA y/o IPA y de 0 a aproximadamente 30% en peso de otro poliácido que puede seleccionarse de uno o más: diácidos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Más preferiblemente estos otros poliácidos pueden comprender: ácido fumárico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido ftálico de ácido mesacónico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido trimelítico o ácido piromelítico, cualquiera de sus correspondientes anhídridos, y/o cualquier mezcla de los mismos. Lo más preferiblemente, se utiliza ácido adípico y/o anhídrido trimelítico para reaccionar con los alcoholes polihídricos descritos en la presente memoria, para preparar el componente poliéster en composiciones de la presente invención.

Poliol

El poliol utilizado para preparar los poliésteres comprende de aproximadamente 0 a 85% en peso del poliol de NPG y de 100 a 15% en peso del poliol de otro alcohol polihídrico, tal como un glicol que puede seleccionarse más preferiblemente de uno o más: glicoles (ciclo)alifáticos, tales como: etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol y/o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, se utiliza etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano para reaccionar con los ácidos descritos en la presente memoria, para preparar el componente poliéster en composiciones de la presente invención.

El poliol utilizado para preparar los poliésteres utilizados en la presente memoria, pueden comprender preferiblemente de aproximadamente 0 a 80% en peso de NPG y de 100 a 20% en peso de otro alcohol polihídrico, tal como un glicol que puede seleccionarse más preferiblemente de uno o más: glicoles (ciclo)alifáticos, tales como: etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol y/o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, se utiliza etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano para reaccionar con los ácidos descritos en la presente memoria, para preparar el componente poliéster en composiciones de la presente invención.

Ventajosamente, el poliol comprende (de 0) hasta 75%, hasta 70%, más preferiblemente hasta 65%, hasta 60%, posiblemente hasta 55%, hasta 50% o hasta 45%, en peso, de NPG. Más preferiblemente, el poliol utilizado para preparar el poliéster comprende no más de 50% en peso de NPG. Preferiblemente, el poliol comprende al menos 25%, al menos 30%, más preferiblemente al menos 35%, al menos 40%, posiblemente al menos 45%, al menos 50%, o al menos 55%, en peso, de dicho otro alcohol polihídrico (para conocer los alcoholes preferidos, véase arriba y más adelante).

Lo más preferiblemente, dichos otros alcoholes polihídricos son etilenglicol y/o dietilenglicol; posiblemente en combinación con propanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano.

Ventajosamente, el poliol comprende al menos 15%, al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, al menos 30%, más preferiblemente al menos 40%, al menos 50%, posiblemente al menos 60%, al menos 70%, al menos 80% o incluso al menos 90% en peso de etilenglicol y/o dietilenglicol.

Esterificación

Los poliésteres descritos en la presente memoria pueden prepararse utilizando técnicas de esterificación convencionales bien conocidas en la técnica y pueden prepararse en una única reacción o en múltiples etapas. El equipo utilizado para preparar el poliéster también puede ser convencional, tal como un reactor provisto de un agitador, una entrada de gas inerte (nitrógeno), un termopar, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado con agua, un separador de agua y un tubo de conexión de vacío. Pueden utilizarse condiciones de esterificación convencionales bien conocidas por los expertos en la técnica, a saber, catalizadores de esterificación estándar, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, trioctoato de n-butilestaño, tetra-n-butiltitanato, ácido sulfúrico y/o ácido sulfónico, en una cantidad de 0,01 a 1,50% en peso de los reactantes. Sin embargo, opcionalmente, puede utilizarse incluso menos o ningún catalizador. También, pueden añadirse otros ingredientes opcionales tales como estabilizantes de color, antioxidantes fenólicos, tales como Irganox 1010 (de Ciba) o Cyanox 1790 (de Cytec) o estabilizantes de tipo fosfonito y fosfito tales como tributilfosfito, durante la esterificación en una cantidad de 0 a 1% en peso de los reactantes.

La poliesterificación se lleva a cabo generalmente a una temperatura que se incrementa gradualmente de 130°C a aproximadamente 190 a 280°C, primero bajo presión normal, y luego, cuando es necesario, bajo presión reducida al final de cada etapa del procedimiento, al tiempo que se mantiene estas condiciones de funcionamiento hasta

obtener un poliéster con el índice deseado de hidroxilo y/o de acidez. El grado de esterificación va seguido de la determinación de la cantidad de agua formada en el curso de la reacción y las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo, el índice de hidroxilo, índice de acidez, el peso molecular o la viscosidad.

5 Opcionalmente, pueden añadirse catalizadores reticulantes al poliéster mientras esté en estado fundido. Estos catalizadores se añaden con el fin de acelerar la reticulación de la composición en polvo termoendurecible durante el curado. Cuando el poliéster tiene funcionalidad carboxilo los catalizadores preferidos incluyen aminas (por ejemplo, 2-fenilimidazolona), fosfinas (por ejemplo, trifenilfosfina), sales de amonio (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio o cloruro de tetrapropilamonio), sales de fosfonio (por ejemplo, bromuro de etiltripenilfosfonio o cloruro de tetrapropilfosfonio) entre otros. Sin embargo, cualquiera de los catalizadores enumerados en la presente memoria puede utilizarse opcionalmente para preparar cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. 10 Estos catalizadores se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0 a 5% con respecto al peso del poliéster.

15 Cuando se utiliza un poliéster con funcionalidad carboxilo en la presente memoria, se puede añadir una cantidad sustancialmente equivalente de (met)acrilato de glicidilo al poliéster. Opcionalmente, se puede utilizar un catalizador para la reacción de ácido/epoxi. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen aminas, fosfinas, sales de amonio, o sales de fosfonio. Estos catalizadores se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 1% con respecto al peso del poliéster.

El grado de progresión de la reacción puede controlarse mediante la determinación de las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo, el índice hidroxilo, el índice de acidez, el grado de insaturación y/o el contenido de (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilato de hidroxialquilo libre.

20 **Agente reticulador**

Cuando la resina de poliéster se funcionaliza con carboxilo, el agente de curado se selecciona generalmente de un compuesto de poliepoxi o de un compuesto que contiene β -hidroxialquilamida.

Los agentes reticuladores preferidos que se pueden utilizar en la presente invención son resinas de polifenoxi que contienen grupo glicidilo, tales como resinas epoxi basadas en Bisfenol A y/o novolacas epoxi de fenol o cresol.

25 Las resinas epoxi basadas en Bisfenol A se preparan a partir de la reacción de Bisfenol A y epoclorohidrina, en donde el exceso de epoclorohidrina determina el peso molecular medio numérico de la resina epoxi. (para más información véase W.G. Potter: *Epoxide Resins*, Springer-Verlag, Nueva York 1970, Y. Tanaka, A. Okada, I. Tomizuka in C.A. May, Y. Tanaka (eds.): *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, Nueva York 1973, capítulo 2, pp. 9 - 134 que se incorpora en la presente descripción por referencia).

30 Las novolacas epoxi de fenol o cresol se prepararon mediante condensación catalizada por ácido de formaldehído con fenol o cresol. La epoxidación de las novolacas con epoclorohidrina proporciona las novolacas epoxi. Las resinas epoxi disponibles comercialmente, tales como Epikote 1055 de Hexion, Araldite GT7004 o Araldite ECN9699 de Huntsman, D.E.R.664 de Dow, Epon 2002 de Hexion etc., son ejemplos típicos de compuestos de polifenoxi que contienen grupos glicidilo.

35 Otros compuestos de poliepoxi preferidos que son sólidos a temperatura ambiente y comprenden al menos dos grupos epoxi por molécula, tales como isocianurato de triglicidilo (por ejemplo, el disponible comercialmente de Huntsman bajo el nombre comercial Araldite PT810); y/o la resina epoxi disponible comercialmente de Huntsman bajo el nombre comercial Araldite PT910.

40 Las β -hidroxialquilamidas preferidas comprenden al menos, preferiblemente dos grupos bis(β -hidroxialquil)amida. Las β -hidroxialquilamidas más preferidas son las comercialmente disponibles de EMS bajo los nombres comerciales Primid XL552, Primid QM1260 y Primid SF 4510 y también las descritas en los documentos de patente US 4.727.111, US-4.788.255, US 4.076.917, EP 0322834 y EP 0473380.

Polímero acrílico

45 Los copolímeros acrílicos preferidos utilizados en la presente invención se pueden caracterizar además por una o más de las siguientes propiedades: un M_n de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 15.000 daltons, más preferiblemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000 daltons, y/o una viscosidad de aproximadamente 3 mPa.s a temperatura ambiente a 50.000 mPa.s a 200°C, más preferiblemente de 100 mPa.s a 100°C a 30.000 mPa.s a 200°C y lo más preferiblemente de 60 mPa.s a 170°C a aproximadamente 10.000 mPa.s a 200°C.

50 Según otra realización de la invención, los copolímeros acrílicos pueden tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de -60 a 100°C, más preferiblemente de -40 a 80°C y lo más preferiblemente de 25 a 65°C.

Según otra realización adicional de la invención, los copolímeros acrílicos pueden tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de -60 a 100°C, más preferiblemente de -60 a 40°C y lo más preferiblemente de -40 a 20°C.

El copolímero acrílico puede ser líquido a temperatura ambiente o puede ser sólido a temperatura ambiente.

El copolímero acrílico de la presente invención, puede tener grupos funcionales similares a, o que reaccionen con, grupos funcionales de poliésteres.

5 Los copolímeros acrílicos útiles en la presente invención, comprenden opcionalmente grupos funcionales carboxilo y/o glicidilo. Si ambos grupos funcionales están presentes en los grupos funcionales carboxilo y glicidilo, pueden estar en diferentes polímeros o es también posible que el mismo polímero comprenda ambos grupos funcionales.

Estos copolímeros acrílicos pueden también comprender otros grupos, tales como grupos hidroxilo y/o isocianato y/o etilénicamente insaturado, ejemplos de grupos que no participan en la reacción de reticulación. Preferiblemente, estos grupos se seleccionan de grupos hidroxilo y/o etilénicamente insaturados. Un grupo preferido es el grupo hidroxilo.

10 El o los copolímeros acrílicos con funcionalidad carboxilo opcionales tienen un AN de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 mg de KOH/g, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 mg de KOH/g, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 mg de KOH/g, lo más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 mg de KOH/g.

15 Los monómeros con funcionalidad carboxilo convenientes que se pueden utilizar para preparar un copolímero acrílico con funcionalidad carboxilo utilizado en la presente invención comprenden: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido citracónico, y los monoalquilésteres de ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido citracónico y/o cualquier mezcla de los mismos.

20 El o los copolímeros acrílicos con funcionalidad glicidilo opcionales se caracterizan por tener un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000 g, más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 800 g de copolímero acrílico por equivalente de epoxi.

Los monómeros con funcionalidad glicidilo convenientes que se pueden utilizar para preparar un copolímero acrílico con funcionalidad glicidilo utilizado en la presente invención, comprende acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metil metacrilato de glicidilo, metil acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, glicidil éter acrílico y/o cualquier mezcla de los mismos.

25 El o los copolímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo opcionales pueden tener un índice de hidroxilo (OHN) de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 mg de KOH/g, generalmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 mg de KOH/g, ventajosamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 180 mg de KOH/g.

30 El o los copolímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo opcionales más preferidos tienen un índice de hidroxilo (OHN) de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 mg de KOH/g, aún más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 mg de KOH/g.

35 Los monómeros con funcionalidad hidroxilo convenientes que se pueden utilizar para preparar un copolímero acrílico hidrofuncional utilizados en la presente invención comprenden: acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo, monometacrilato de polietilenglicol (n=5) y monometacrilato de polietilenglicol (n=10) y/o cualquier mezcla de los mismos.

El o los copolímeros acrílicos con funcionalidad isocianato opcionales se caracterizan por tener un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 250 a aproximadamente 1.100 g, más preferiblemente de aproximadamente 350 a aproximadamente 700 g de copolímero acrílico por equivalente de isocianato.

40 Los monómeros con funcionalidad isocianato convenientes que se pueden utilizar para preparar un copolímero acrílico con funcionalidad isocianato utilizado en la presente invención, comprende metacrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de isocianato, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benceno y/o cualquier mezcla de los mismos.

45 Los copolímeros acrílicos opcionales que contienen grupos etilénicamente insaturados, tienen un grado de insaturación de 0,35 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 2,5, miliequivalentes de dobles enlaces por gramo de copolímero acrílico y se preparan según un procedimiento de dos etapas, en donde en la segunda etapa un copolímero acrílico con grupo funcional se hace reaccionar con un monómero que contiene grupo (met)acrilato que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales del copolímero acrílico como se preparó en la primera etapa.

50 Por tanto, si el copolímero acrílico, preparado en la primera etapa, contiene grupos glicidilo, se puede hacer reaccionar con, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico. En cambio, si el copolímero acrílico contiene grupos carboxilo, por ejemplo, introducidos por ácido acrílico o ácido metacrílico, éste se puede hacer reaccionar con acrilato o metacrilato de glicidilo o β -metilglicidilo. Si el copolímero acrílico contiene el grupo isocianato, éste se puede hacer reaccionar con acrilato o metacrilato de hidroxietilo, y similares.

También se pueden utilizar otros monómeros copolimerizables, y estos monómeros se pueden seleccionar de:

(met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-amilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de cinnamilo, (met)acrilato de crotilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de metalilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de fenilo, mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, los ésteres del ácido (met)acrílico, crotónico, los diésteres del ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, y ácido citracónico, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, estireno, α -metilestireno, toleno de vinilo, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilamida, metacrilamida, metilol (met)acrilamida, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, etileno, propileno, estirenos alquil-sustituídos, estirenos cloro-sustituídos, olefinas C₄₋₂₀, α -olefinas y/o cualquier mezcla de los mismos.

15 Cuando los copolímeros acrílicos comprenden grupos funcionales carboxilo, glicidilo y/o (met)acrililo, los otros monómeros copolimerizables también pueden seleccionarse de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo, monometacrilato de polietilenglicol (n=5), monometacrilato de polietilenglicol (n=10), metacrilato de 2-isocianatoetilo, isocianato de metacrililo, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletetil)benzeno y/o cualquier mezcla de los mismos.

20 Cuando los copolímeros acrílicos comprenden grupos funcionales hidroxilo, isocianato y/o (met)acrililo, los otros monómeros copolimerizables también pueden seleccionarse de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido citracónico, y los monoalquilésteres de ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido citracónico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metil metacrilato de glicidilo, metil acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, glicidil éter acrílico y/o cualquier mezcla de los mismos.

30 El copolímero acrílico de la presente invención se compone ventajosamente de (o se obtiene a partir de) (A) de 30 a 100% en moles de un (met)acrilato de metilo (opcionalmente halogenado) y/o un (met)acrilato de etilo (opcionalmente halogenado) y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto a un monómero que contiene grupo (met)acrililo; (B) de 0 a 60% en moles de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo caracterizado porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionándose preferiblemente dichos grupos (ciclo)alquilo de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo; y (C) de 0 a 45% en moles de un monómero que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.

35 Un ejemplo de (met)acrilato de etilo halogenado es metacrilato de trifluoro etilo (MATRIFE).

40 Ventajosamente, la cantidad de (met)acrilato de etilo, más preferiblemente acrilato de etilo, es inferior a 60% en moles, preferiblemente inferior a 40% en moles, más preferiblemente inferior a 20% en moles, lo más preferiblemente inferior a 10% en moles, o incluso inferior a 5% en moles. Posiblemente, el copolímero acrílico no comprende ningún (met)acrilato de etilo, más específicamente acrilato de etilo.

Ventajosamente, el copolímero acrílico comprende como compuesto (A) de 30 a 100% en moles de dicho (met)acrilato de metilo y/o dicho monómero etilénicamente insaturado distinto a un monómero que contiene grupo (met)acrililo.

45 La cantidad de dicho (met)acrilato de metilo y/o dicho (met)acrilato de etilo (cuando está presente) y/o dicho monómero etilénicamente insaturado distinto a un monómero que contiene grupo (met)acrililo es preferiblemente de al menos 40% en moles, al menos 50% en moles, más preferiblemente al menos 60% en moles, al menos 70% en moles, al menos 80 % en moles, al menos 85 % en moles.

50 Preferiblemente, la cantidad de estos compuestos es como máximo de 99% en moles, como máximo de 98% en moles, más preferiblemente como máximo de 97% en moles, lo más preferiblemente como máximo de 96% en moles. En la presente descripción, se pueden combinar cualquiera de los límites inferiores con cualquiera de los límites superiores.

Los intervalos preferidos son de 30 a 98% en moles, de 30 a 95% en moles, más preferiblemente de 60 a 95% en moles.

55 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados distintos a monómero que contiene grupo (met)acrililo adecuados para los fines de la invención son estirenos (tales como estireno y/o alfa-metil estireno) y/o maleato de diisopropilo.

Preferiblemente, el copolímero acrílico de la invención comprende al menos uno de (met)acrilato de metilo, estireno y/o alfa-metil estireno y/o MATRIFE. Más preferiblemente, el copolímero acrílico comprende al menos uno de (met)acrilato de metilo, alfa-metil estireno y/o estireno; posiblemente en combinación con MATRIFE y/o maleato de diisopropilo.

- 5 Ventajosamente, la cantidad de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo con el grupo (ciclo)alquilo que comprende de 3 a 20 átomos de carbono es de 0 a 60% en moles, preferiblemente de 0 a 50% en moles, más preferiblemente de 0 a 40% en moles.

Preferiblemente, la cantidad de estos monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo es de al menos 5% en moles. En la presente descripción, se pueden combinar cualquiera de los límites inferiores con cualquiera de los límites superiores.

- 10 Ventajosamente, el copolímero acrílico de la invención comprende de 0 a 45% en moles de un monómero que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato. Ventajosamente, dicha cantidad es como máximo de 40% en moles, preferiblemente como máximo de 35% en moles, más preferiblemente como máximo de 30% en moles. Si el copolímero acrílico de la invención es funcional (más específicamente, que comprende dicha segunda funcionalidad), esta cantidad es preferiblemente de al menos 2% en moles, más preferiblemente de al menos 5% en moles. Si el copolímero acrílico no es funcional, esta cantidad es de 0% en moles. En la presente descripción, se pueden combinar cualquiera de los límites inferiores con cualquiera de los límites superiores.

- 20 Ventajosamente, el copolímero acrílico de la presente invención está compuesto preferiblemente de (A) de 30 a 95% en moles de (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de etilo y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto al monómero que contiene grupo (met)acrilato, (B) de 5 a 60% en moles de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo caracterizado porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionándose preferiblemente dicho grupo (ciclo)alquilo de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo y (C) de 0 a 45% en moles de un monómero con un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.

- 30 El copolímero acrílico de la presente invención, se compone preferiblemente de (o se obtiene a partir de) (A) de 60 a 95% en moles de (met)acrilato de metilo y/o un (met)acrilato de etilo y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto a un monómero que contiene grupo (met)acrilato; (B) de 0 a 50% en moles, más preferiblemente de 5 a 50% en moles de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo caracterizado porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionándose preferiblemente dicho grupo (ciclo)alquilo de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo; y (C) de 0 a 45% en moles, más preferiblemente de 0 a 30% en moles de un monómero con un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.

Ventajosamente, la cantidad (suma) de elementos (A), (B) y (C) del copolímero acrílico no excede el 100% en moles y preferiblemente es igual a 100% en moles.

Para mayor información sobre los grupos funcionales preferidos según la funcionalidad del o de los poliésteres, véase a continuación.

- 40 El copolímero acrílico (en cualquier realización de la invención) puede o no comprender la segunda funcionalidad como se define. (Además de, aunque preferiblemente en lugar de, dicha segunda funcionalidad) el copolímero acrílico puede comprender otros grupos (por ejemplo, puede comprender un grupo hidroxilo cuando el poliéster tiene funcionalidad carboxilo). Ventajosamente, el copolímero acrílico no comprende ninguna funcionalidad, ni grupos funcionales.

45 **Polimerización acrílica**

- Los copolímeros acrílicos se pueden preparar mediante cualquiera de las técnicas de polimerización convencionales, bien sea en masa, en emulsión, o en disolución en un disolvente orgánico. Los disolventes adecuados incluyen tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo, y/o xileno. Los monómeros se pueden copolimerizar en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres (peróxido de benzoilo, peróxido de dibutilo, azo-bis-isobutironitrilo, y similares) en una cantidad que representa de 0,1 a 4,0% en peso de los monómeros.

- 50 Para lograr un buen control del peso molecular y su distribución, se puede añadir en el curso de la reacción un agente de transferencia de cadena, preferiblemente del tipo mercaptano, tal como n-dodecil mercaptano, t-dodecanotiol, iso-octil mercaptano, o del tipo haluro de carbono, tal como tetrabromuro de carbono, bromotriclorometano, etc. El agente de transferencia de cadena puede utilizarse en cantidades de hasta 10% en peso de los monómeros utilizados en la copolimerización.

La polimerización se puede llevar a cabo en condiciones y equipos convencionales. Para preparar el copolímero acrílico se utiliza generalmente un reactor cilíndrico de doble pared provisto de un agitador, un condensador, una entrada y salida de gas inerte (nitrógeno, por ejemplo), y sistemas de alimentación por bomba dosificadora. De este modo, cuando la polimerización se lleva a cabo en disolución, por ejemplo, primero se introduce en el reactor un disolvente orgánico y se calienta a la temperatura de reflujo bajo una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, dióxido de carbono, y similares) y, a continuación, se añade generalmente una mezcla homogénea de los monómeros requeridos, el iniciador de polimerización por radicales libres y el agente de transferencia de cadena, cuando sea necesario, al disolvente gradualmente durante varias horas. La mezcla de reacción se mantiene luego típicamente a la temperatura indicada durante ciertas horas, mientras se agita. Cuando es necesario, el disolvente se puede eliminar posteriormente del copolímero obtenido a vacío.

Opcionalmente, se puede utilizar una segunda etapa donde el copolímero acrílico funcionalizado se hace reaccionar con un segundo monómero, que comprende tanto un grupo etilénicamente insaturado como también un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional del copolímero acrílico. Esta segunda etapa es necesaria para preparar los copolímeros acrílicos que comprenden grupos (met)acrililo (en donde el segundo monómero comprende grupos acrililo o metacrililo).

La reacción de la segunda etapa puede llevarse a cabo, bien sea en masa o en un disolvente como se describió previamente en la primera etapa. Se añade el monómero lentamente a la mezcla de reacción que contiene el copolímero acrílico que porta los grupos funcionales, el inhibidor de polimerización radical en la proporción de 0,01 a 1% en pesos de los reactantes y, opcionalmente, un catalizador en la proporción de 0,01 a 1% en pesos de los reactantes, a una temperatura entre 50 y 180°C. La mezcla de reacción se agita continuamente durante varias horas. La progresión de la reacción se controla mediante titración. Cuando se ha completado la segunda etapa de reacción, se separa el copolímero acrílico funcional etilénicamente del disolvente a vacío, utilizando preferiblemente un evaporador de película delgada.

Composición del polvo

Además de los componentes descritos anteriormente, se pueden añadir otros ingredientes convencionales a las composiciones de la presente invención, tales como: agentes de control del flujo (por ejemplo, Resiflow PV5 (Worlee), Modaflow y Additol (Cytec Surface Specialities), Acronal 4F (BASF)), dispersantes tales como Solplus L300 y L400 (Lubrizol), agentes de desgasificación tales como benzoína (BASF); aditivos tribo (tales como Additol P 950 (Cytec Surface Specialities)), agentes absorbentes de luz UV (tales como Tinuvin 900 (Ciba), fotoestabilizadores de amina impedida, por ejemplo, Tinuvin 144 (Ciba) o Cyasorb UV3853 (Cytec)), antioxidantes (tales como Irganox 1010 (Ciba)) otros agentes estabilizantes (tales como Tinuvin 312 y 1130 (Ciba) y/o estabilizadores de tipo fosfonito o fosfito). Ventajosamente, la composición de revestimiento en polvo de la invención comprende al menos un agente de control del flujo (cualquiera de los citados anteriormente o conocidos en la técnica). Se pueden preparar, tanto los sistemas pigmentados como las lacas transparentes y se puede utilizar una variedad de tintes y pigmentos para preparar la composición de esta invención. Ejemplos de pigmentos y tintes útiles son: óxidos metálicos (tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc), hidróxidos de metales, polvos de metales, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de carbono, talco, arcilla china, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos y/o marrones orgánicos.

Los componentes de la composición según la invención, se pueden mezclar mediante mezclado en seco en un mezclador o batidora (por ejemplo, mezclador de tambor). La premezcla se puede homogeneizar luego a temperaturas que varían de aproximadamente 70 a 150 °C en una extrusora de husillo único tal como la BUSS-Ko-Kneuter o en una extrusora de doble husillo tal como la PRISM o APV. El material extruido, cuando se enfría, se muele típicamente hasta formar un polvo con un tamaño de partículas que varía de 10 a 150 µm. La composición en polvo se puede depositar sobre el sustrato mediante el uso de una pistola de polvo, tal como una pistola electrostática CORONA o una pistola TRIBO. También, se pueden utilizar métodos alternativos bien conocidos de deposición de polvo, tales como la técnica de lecho fluidizado. Después de la deposición, el polvo se calienta a una temperatura entre 120 y 250°C, provocando que las partículas fluyan y se fusionen entre sí para formar un revestimiento sobre la superficie del sustrato que está libre de defectos.

Muchas otras variaciones de las realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica y dichas variaciones se contemplan dentro del amplio alcance de la presente invención. Otras realizaciones, aspectos de la invención y características preferidas de la misma se proporcionan en las reivindicaciones de la presente especificación. Se aprecia que ciertas características de la invención, las cuales para mayor claridad se describen en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en una sola realización. En cambio, diversas características de la invención, las cuales para abreviar, se describen en el contexto de una realización única, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier sub-combinación adecuada.

Otra terminología e ingredientes convencionales utilizados en composiciones en polvo, son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, en "*Powder Coatings- Chemistry and technology*, de T.A. Misev, 1991 J. Wiley & Sons Ltd", cuyo contenido se incorpora en la presente descripción por referencia especialmente en los fragmentos 42 a 82, 131 a 162 y 224 a 284.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con detalle por referencia a los siguientes ejemplos no limitativos cuyo propósito es meramente ilustrativo.

Ejemplo 1 (Poliéster)

- 5 Se colocaron 14,55 partes de dietilenglicol, 18,07 partes de etilenglicol y 1,53 partes de pentaeritritol en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas provisto de un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro conectado a un termostato. Se calentó el contenido del matraz, mientras se agitaba bajo nitrógeno, a una temperatura de aproximadamente 140 °C, en cuyo punto se añadieron 70,13 partes de ácido tereftálico y 0,10 partes de ácido monobutylestannóico. Se continuó la reacción a 240 °C bajo presión atmosférica, hasta separar por destilación aproximadamente el 95 % de la cantidad teórica de agua y obtener un prepolímero con funcionalizado con hidroxilo transparente. Este prepolímero se mantuvo a 200°C, mientras que en la siguiente etapa, se añadieron 10,81 partes de ácido isoftálico y luego se calentó gradualmente la mezcla a 230°C. Tras un período de 2 horas a 230°C y cuando la mezcla de reacción era transparente, se añadieron 0,09 partes de tributilfosfito y se redujo gradualmente la presión del recipiente de reacción a 50 mm de Hg. Transcurridas 3 horas a 230°C y a una presión de 50 mm de Hg, se obtuvo un producto con un AN = 50 mg de KOH/g, y una viscosidad = 4.500 mPa.s a 200°C. El poliéster se dejó reposar a 180°C, y se añadieron 0,98 partes de dimetil laurilamina. Después de media hora de agitación, se descargó el contenido del reactor.

Ejemplos 2 y 3 (Poliéster)

- 20 Los ejemplos 2 y 3 se prepararon de forma análoga al Ejemplo 1, utilizando los ingredientes enumerados en la Tabla 1. Las características de los poliésteres resultantes también se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1:

Material de partida	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Neopentilglicol	19,77	25,53
Etilenglicol;	1,91	7,92
Dietilenglicol		
2-Metil 1,3-propanodiol	16,76	8,22
Trimetilolpropano	1,45	
Ácido Tereftálico	65,32	67,48
Ácido monobutylestannóico	0,07	0,07
Ácido isoftálico	4,06	3,06
Ácido adípico	0,12	2,05
Tributilfosfito	0,13	0,09
Dimetil laurilamina	0,93	
Bromuro de etil-trifenil fosfonio		0,05
Índice de acidez (mg de KOH/g)	33	30
Viscosidad de Brookfield @ 200°C	5.500	5.500

Ejemplo 4 (copolímero acrílico)

Se añadió maleato de diisopropilo (17,62 partes) en un matraz de doble pared de 5 l provisto de un agitador, un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termopar conectado a un termorregulador. A continuación, se calentó y agitó vigorosamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del maleato de diisopropilo. A una temperatura de 170°C, se añadió una mezcla de 1,1 partes de peróxido de di-terc-butilo, 48,75 partes de estireno, 23,35 partes de acrilato de butilo, y 9,83 partes de ácido acrílico durante 5 horas con una bomba peristáltica. Se continuó la reacción a 170°C hasta obtener un copolímero acrílico que contenía grupo carboxilo con las siguientes características: AN (mg de KOH/g) = 76; viscosidad = 7.500 mPa.s a 170°C; M_n = 3.400; peso molecular medio ponderal (M_w) = 12.800; T_g = 55°C.

Ejemplo 5 (copolímero acrílico)

Se añadió maleato de diisopropilo (44 partes) en un matraz de doble pared como en el Ejemplo 4. A continuación, se calentó y agitó continuamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del disolvente. A una temperatura de 170°C, se alimentó una mezcla de 1,10 partes de peróxido de di-terc-butilo, 109 partes de estireno, 25 partes de acrilato de iso-bornilo y 71,00 partes de metacrilato de glicidilo con una bomba peristáltica durante 6 horas. Cuando se completó la adición, se continuó la reacción a 170°C durante otras 2 horas. A continuación, se aplicó un ligero vacío durante 10 minutos para retirar monómeros sin reaccionar y luego se descargó la resina y se obtuvieron las siguientes características:

Brfld ^{170°C} (cono/placa)	5.090 mPa.s
M_n	2.500
M_w	7.500
Peso equivalente de epoxi	515 g/equiv
T_g (DSC, 20°C/min)	50°C

Ejemplos 6 a 10 (composiciones en polvo)

Las resinas preparadas antes, se formularon luego para formar un polvo blanco (de la formulación dada en la Tabla 2, a continuación), mezclando en seco, en primer lugar, los diferentes componentes y luego homogeneizando el fundido utilizando una extrusora de doble husillo PRISM 16 mm L/D 15/1 a una temperatura de extrusión de 85°C. A continuación, la mezcla homogeneizada se enfrió y se molió en un molino Alpine. Posteriormente, se tamizó el polvo y se seleccionó la fracción con un tamaño de partícula entre 10 y 110 μ m para revestimiento y ensayo.

Tabla 2

Ingrediente	Cantidad relativa en peso
Aglutinante	590
Modaflow P6000	10
Benzoína:	4
BaSO ₄ :	200
TiO ₂	200

La formulación del aglutinante comprende uno de los poliésteres de los ejemplos 1 a 3, uno de los copolímeros acrílicos de los ejemplos 4 y 5 y un endurecedor con grupos funcionales que reaccionan con el poliéster con funcionalidad carboxilo y copolímeros acrílicos (véase los detalles proporcionados en la Tabla 3, a continuación).

30

Resultados de los ensayos

5 Los polvos así obtenidos se depositaron sobre acero laminado en frío (de 0,8 mm de espesor), mediante deposición electrostática utilizando la pistola pulverizadora GEMA - Volstatic PCG 1. Una vez que el espesor de la película de revestimiento alcanzó aproximadamente 80 µm, los paneles se transfirieron a un horno de aire ventilado, donde el curado procedió durante 15 minutos a una temperatura de 180 °C.

Las características de pintura de los revestimientos acabados se proporcionan en la Tabla 3, a continuación, en donde:

Columna 1, indica el número de identificación de la formulación.

Columna 2, indica el tipo y la cantidad de poliéster amorfo.

10 Columna 3, indica el tipo y cantidad de copolímero acrílico.

Columna 4, indica el tipo y la cantidad de endurecedor, en donde:

PT810 = Araldite 810 (Huntsman) = isocianurato de triglicidilo

EP3003 = Epikote 3003 (Hexion) resina epoxi de tipo Bisphenol A.

XL552 = Primid XL552 (EMS) = N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxietil)-adipamida.

15 Columna 5: indica la evaluación visual en donde 10 representa un revestimiento muy liso y de alto brillo y 0 representa un revestimiento con fuerte piel de naranja con un valor del brillo de 60° reducido.

Columna 6: indica el grado de defectos tales como pequeños agujeros y cráteres, en donde:

M0 significa ausencia de defectos y M5 significa presencia de muchos defectos, y

G0 significa que los defectos son pequeños, mientras que G5 significa que los defectos son grandes

20 Columna 7: indica el grado de defectos del revestimiento como en la columna 6, pero después de que el polvo de la presente invención se contaminara con 0,1% de un polvo TGIC basado en Crylcoat 2425-0 (Cytec).

Tabla 3

Col 1	Col 2	Col 3	Col 4	Col 5	Col 6	Col 7
ID n°	Poliéster n°	Acrílico n°	Endurecedor	Visual	Defectos	Defectos por contaminación
Ej. 6	Ej. 1: 355,7	Ej. 5: 7,2	EP3003: 237,1	6	M0	M0
Ej. 7	Ej. 1: 353,5	Ej. 4: 10,8	EP3003: 235,7	5	M0	M0
Ej. 8	Ej. 2: 413,7	Ej. 5: 9,0	EP3003: 177,3	4	M0	M1 G0
Ej. 9	Ej. 3: 551,9	Ej. 5: 6,6	PT810: 41,5	6	M0	M0
Ej. 10	Ej. 3: 563,7	Ej. 5: 6,6	XL552: 29,7	3	M0	M0

25 Los revestimientos de los ejemplos 6 a 10, todos muestran una excelente flexibilidad (DI/RI = 200/200 kg.cm según la norma ASTM D2794) tras curado durante 15 minutos a 180°C.

Ejemplos Comparativos 1 a 4

A modo de comparación, las resinas de poliéster de los ejemplos 1 a 3 preparadas antes, se formularon para formar un polvo blanco descrito en la Tabla 4, a continuación, mediante el mismo método como el descrito anteriormente. Los revestimientos se prepararon y se sometieron a ensayo como se describió previamente.

30

Tabla 4

Ingrediente	Cantidades relativas en peso
Aglutinante	590
Modaflow P6000	10
Benzoína:	4
BaSO ₄	200
TiO ₂	200

El aglutinante de estos ejemplos comparativos contienen el endurecedor y los poliésteres, pero no el copolímero acrílico. Otros detalles se proporcionan en la Tabla 5, a continuación.

5 Tabla 5

Col 1	Col 2	Col 4	Col 5	Col 6
ID n°	Poliéster n°	Endurecedor	Visual	Defectos
Ej. Comp. 1	Ej. 1: 139	EP3003:236	6	M4-G2
Ej. Comp. 2	Ej. 2: 413	EP3003:177	4	M4-G2
Ej. Comp. 3	Ej. 3:548,7	PT810: 41.3	7	M4-G4
Ej. Comp. 4	Ej. 3:560,5	XL552:29.5	4	M4-G4

Comparación de resultados

10 La Tabla 5, muestra que los revestimientos en polvo curados obtenidos a partir de un aglutinante que comprenden un poliéster amorfo con funcionalidad carboxilo preparado a partir de polioles con 0% hasta 72% en peso de NPG, aún contienen muchos defectos de superficie (tales como cráteres, ojos de pez y pequeños agujeros) incluso utilizando un agente reticulante. Esto es lo que cabría esperar de la técnica anterior.

15 Sin embargo, los resultados de la Tabla 3 muestran que sorprendentemente es posible obtener un revestimiento muy liso a partir de los polvos de la invención utilizando un sistema aglutinante idéntico al de la Tabla 5, al que se añaden pequeñas cantidades de un copolímero acrílico. Estos resultados también muestran que los polvos de la presente invención, no son en absoluto sensibles a la contaminación con formulaciones de revestimientos en polvo convencionales.

Ejemplo comparativo 11 (poliéster con funcionalidad hidroxilo)

20 Se colocó una mezcla de 229,35 partes de etilenglicol, 118,15 partes de dietilenglicol y 22,11 partes de trimetilolpropano en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas provisto de un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro conectado a un termorregulador.

25 A una temperatura de 130°C, se añadieron 672,43 partes de ácido tereftálico, 123,34 partes de ácido isoftálico y 0,80 partes de ácido butil estannóico. Se continuó la reacción a 220 °C bajo presión atmosférica, hasta separar por destilación aproximadamente el 95 % de la cantidad teórica de agua y obtener un prepolímero transparente. A continuación, se aplicó gradualmente un vacío de 50 mm de Hg. Después de 3 horas a 230°C y 50 mm de Hg, se obtuvieron las siguientes características:

AN	3,5 mg de KOH/g
OHN	27 mg de KOH/g
BrkFld ^{200°C} (cono/placa)	10.300 mPa.s

Al poliéster así obtenido, se añadió 6,00 partes de dilaurato de dibutil estaño a 200°C.

Ejemplo comparativo 12 (poliéster insaturado)

5 Se colocó una mezcla de 239,34 partes de neopentilglicol, 92,10 partes de etilenglicol, 36,82 partes de dietilenglicol y 10,43 partes de trimetilolpropano en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas provisto de un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro conectado a un termorregulador.

10 A una temperatura de 130°C, se añadieron 640,03 partes de ácido tereftálico, y 0,70 partes de ácido butil estannóico. Se continuó la reacción a 220 °C bajo presión atmosférica, hasta separar por destilación aproximadamente el 95 % de la cantidad teórica de agua y obtener un prepolímero funcionalizado con hidroxilo transparente.

AN	6 mg de KOH/g
OHN	55 mg de KOH/g

En la primera etapa, se añadió prepolímero a 210°C y 79,74 partes de ácido fumárico . Después de un período de 2 horas a 210°C, se aplicó gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta obtener las siguientes características:

AN	35,5 mg de KOH/g
OHN	3 mg de KOH/g
BrkFld ^{175°C} (cono/placa)	3.790 mPa.s

15 Posteriormente, el poliéster funcionalizado con carboxilo se enfrió a 150°C, y se añadieron 0,58 partes de di-t-butilhidroquinona junto con 4,73 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio, junto con una alimentación lenta de 47,97 partes de metacrilato de glicidilo. La mezcla se agitó durante 1 hora a 150°C bajo oxígeno hasta obtener las siguientes características

AN	14,3 mg de KOH/g
OHN	23 mg de KOH/g
BrkFld ^{200°C}	3.300 mPa.s
Tg ^{templada} (DSC, 20°/min)	47°C

20 **Ejemplo 13 (copolímero acrílico no funcional)**

Se colocaron 392,16 partes en peso de acetato de n-butilo en un matraz de doble pared bajo condiciones de sobreflujo de nitrógeno moderadas como en el Ejemplo 4.

25 A continuación, se calentó y agitó vigorosamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del disolvente. A una temperatura de 125°C, se alimentaron 9,80 partes de peroxi benzoato de terc-butilo solubilizado en otras 98,04 partes de acetato de n-butilo al reactor durante 215 minutos con una bomba peristáltica.

- 5 Transcurridos 5 minutos después de comenzar de la adición del iniciador, se alimentaron 98,04 partes de estireno, 95,49 partes de acrilato de butilo, 140,10 partes de metacrilato de n-butilo, 156,57 partes de metacrilato de metilo y 9,80 partes de n-dodecilmercaptano al matraz con una bomba peristáltica durante 180 minutos. Cuando se completó la adición, se continuó la reacción a 125°C durante otros 100 minutos. A continuación, se calentó la mezcla de reacción para la desorción a 175°C y a una presión reducida de 600 mbar durante 30 minutos en un evaporador giratorio. Después de estos 30 minutos, la temperatura se mantuvo a 175°C pero la presión se redujo a 50 mbar durante otros 90 minutos, hasta obtener un copolímero acrílico con las siguientes características:

Brfd ^{200°C} (cono/placa)	8.300 mPa.s
M _n	7.560
M _w	19.202
Tg (DSC, 20°C/min)	51°C

Ejemplos comparativos 14 a 15 (composición en polvo)

- 10 El poliéster con funcionalidad hidroxilo del Ejemplo 11 y el poliéster insaturado del Ejemplo 12, se formularon luego para formar un polvo según las formulaciones proporcionadas a continuación (Tabla 6). Cantidades: Cantidades relativas en peso

Tabla 6

	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Poliéster	Ej. 11: 308	Ej. 12:750
Acrílico	Ej. 13: 6,16	Ej. 13: 7,50
Endurecedor	B1530*: 42,00	
Irgacure 2959		5,00
Irgacure 819		20,00
Kronos 2160	150,00	250,00
Benzoína	1,75	
Agentes de control de flujo	5,00**	5,00***
* B1530: diisocianato de isoforona bloqueado (Vestagon)		
** Modaflow		
*** Modaflow P6000		

15 **Resultados de los ensayos**

- 20 Los revestimientos se prepararon y se sometieron a ensayo como se describió previamente. Tras un tiempo de curado de 18 minutos a 200°C (para el poliéster con funcionalidad hidroxilo) y tras fundir durante 3 min a 140°C (en hornos de convección o de infrarrojos de onda media) e irradiar (bombilla H + V de 160W cada una) a 3 m/min (para el poliéster insaturado), se obtuvo buena flexibilidad de DI/RI=200/200 kg.cm (Ejemplo 14) y DI/RI=100/80 kg.cm (Ejemplo 15) respectivamente, con buena resistencia MEK (>200 movimientos de frotados con MEK para ambos). Se obtuvieron características similares en los ejemplos comparativos cuando se sometieron al mismo tiempo de curado. El aglutinante de estos ejemplos comparativos contenía el endurecedor y los poliésteres, pero no el copolímero acrílico.

Una vez más, se obtuvo un revestimiento muy liso sin ningún defecto a partir de los polvos de la invención, pero no a partir de los polvos según los ejemplos comparativos.

Ejemplo 16 (copolímero acrílico no funcional)

5 Se colocaron 395,06 partes en peso de acetato de n-butilo en un matraz de doble pared, bajo condiciones de sobreflujo de nitrógeno moderadas como en el Ejemplo 4.

A continuación, se calentó y agitó vigorosamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del disolvente. A una temperatura de 125°C, se alimentaron 12,35 partes de peroxi benzoato de terc-butilo solubilizado en otras 98,77 partes de acetato de n-butilo al reactor durante 215 minutos con una bomba peristáltica.

10 Transcurridos 5 minutos después de comenzar la adición del iniciador, se alimentaron 87,15 partes de estireno, 65,66 partes de metacrilato de n-butilo, 341,02 partes de metacrilato de metilo al matraz con una bomba peristáltica durante 180 minutos. Cuando se completó la adición, se continuó la reacción a 125°C durante otros 100 minutos. A continuación, se calentó la mezcla de reacción para la desorción a 175°C y a una presión reducida de 600 mbar durante 30 minutos en un evaporador giratorio. Después de estos 30 minutos, la temperatura se mantuvo a 175°C pero la presión se redujo a 50 mbar durante otros 90 minutos, hasta obtener un copolímero acrílico con las siguientes características:

Brfld ^{200°C} (cono/placa)	6.800 mPa.s
M _n	7.690
M _w	21.530
Tg (DSC, 20°C/min)	87°C

Ejemplo 17 (copolímero acrílico no funcional)

20 Se añadió maleato de diisopropilo (10,6 partes) en un matraz de doble pared de 5 l provisto de un agitador, un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termopar conectado a un termostato. A continuación, se calentó y agitó vigorosamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del maleato de diisopropilo. A una temperatura de 170°C, se añadió una mezcla de 0,5 partes de peróxido de di terc-butilo, 12,7 partes de estireno, 5,9 partes de acrilato de butilo, y 70,8 partes de metacrilato de metilo durante 8 horas con una bomba peristáltica. Se continuó la reacción a 170°C hasta obtener un copolímero acrílico con las siguientes características: viscosidad = 4.500 mPa.s a 170°C; Tg = 40°C.

25 Ejemplo 18 (copolímero acrílico no funcional)

30 Se añadió maleato de diisopropilo (10,6 partes) en un matraz de doble pared de 5 l provisto de un agitador, un condensador refrigerado por agua, una entrada para nitrógeno y un termopar conectado a un termostato. A continuación, se calentó y agitó vigorosamente el contenido del matraz mientras se purgaba nitrógeno a través del maleato de diisopropilo. A una temperatura de 170°C, se añadió una mezcla de 0,5 partes de peróxido de di terc-butilo, 13,5 partes de acrilato de butilo, y 75,8 partes de metacrilato de metilo durante 5 horas con una bomba peristáltica. Se continuó la reacción a 170°C hasta obtener un copolímero acrílico con las siguientes características: viscosidad = 12.000 mPa.s a 170°C; Tg = 37°C.

35 Los copolímeros acrílicos de los ejemplos 16 a 18 se formularon para formar un polvo como se ilustra en los ejemplos 6 y 7 anteriores, con el mismo o diferente poliéster con funcionalidad carboxilo preparado a partir de menores cantidades de NPG. Los revestimientos de ahí obtenidos eran bonitos y lisos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición en polvo que comprende, como aglutinante, una mezcla de:
- (A) un poliéster preparado a partir de un poliol que comprende hasta 85% en peso de neopentilglicol, en donde el poliéster comprende una primera funcionalidad;
- 5 (B) al menos 0,2% en peso, pero inferior a 9% en peso, del aglutinante de un copolímero acrílico, que comprende opcionalmente una segunda funcionalidad; y
- (C) un ingrediente opcional adicional distinto a (A) y (B);
- en donde;
- 10 (I) la primera funcionalidad es carboxilo, la segunda funcionalidad, cuando está presente, se selecciona de carboxilo y/o glicidilo, y el ingrediente adicional comprende un agente reticulador con grupos funcionales que pueden reaccionar con carboxilo sobre el poliéster;
- y en donde;
- 15 el copolímero acrílico se obtiene a partir de (A) de 30 a 100% de (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de etilo y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto al monómero que contiene grupo (met)acrililo. (B) de 0 a 60% en moles de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo, caracterizados porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionados preferiblemente de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo, y (C) de 0 a 45% en moles de un monómero con un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.
- 20 2. Una composición en polvo según la reivindicación 1, en la que el copolímero acrílico se compone de (A) de 30 a 95% en moles de (met)acrilato de metilo y/o un (met)acrilato de etilo y/o un monómero etilénicamente insaturado distinto a un monómero que contiene grupo (met)acrililo; (B) de 5 a 60% en moles de uno o más monómeros de (met)acrilato de (ciclo)alquilo, caracterizados porque el grupo (ciclo)alquilo comprende de 3 a 20 átomos de carbono, seleccionados preferiblemente de propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo, tridecilo, ciclohexilo, isobornilo, o dihidrodiciclopentadienilo, y (C) de 0 a 45% en moles de un monómero con un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo, glicidilo, hidroxilo y/o isocianato.
- 25 3. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del o de los compuestos (A) en dicho copolímero acrílico es de al menos 60% en moles.
- 30 4. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero acrílico está presente en una cantidad de 0,3 a 5% en peso en el aglutinante.
5. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliol a partir del cual se prepara el poliéster (A) comprende además otro alcohol polihídrico seleccionado de uno o más de: etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol y/o mezclas de los mismos.
- 35 6. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliol a partir del cual se prepara el poliéster (A) comprende de 0 a 80% en peso de neopentilglicol (NPG) y de 20 a 100% en peso de dicho otro alcohol polihídrico.
- 40 7. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el otro alcohol se selecciona de etilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano.
8. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliol comprende no más de 50% en peso de neopentilglicol.
- 45 9. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el copolímero acrílico comprende dicha segunda funcionalidad.
10. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el copolímero acrílico no comprende dicha segunda funcionalidad.
11. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliéster es amorfo.
- 50 12. Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:

- (A) el poliéster comprende grupos funcionales carboxilo;
- (B) el copolímero acrílico comprende opcionalmente grupos funcionales carboxilo y/o glicidilo; y
- (C) el ingrediente adicional comprende un agente de reticulación con grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos de ácido carboxílico sobre el o los polímeros.
- 5 **13.** Una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliéster comprende grupos funcionales carboxilo y el copolímero acrílico comprende grupos hidroxilo y/o grupos etilénicamente insaturados.
- 14.** Una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un aglutinante co-reaccionable:
- 10 (a) de 40% a 96% en peso, de al menos un poliéster con grupo funcional carboxilo con una temperatura de transición vítrea superior a 40°C, en donde el poliéster se ha obtenido a partir de la reacción de:
- (i) un componente poliácido que comprende de 70 a 100% en peso del poliácido de ácido tereftálico (TPA) y/o ácido isoftálico (IPA) y de 0 a 30% en peso del poliácido de otro constituyente poliácido; y
- 15 (ii) un poliol que comprende de 0 a 80% en peso del poliol neopentilglicol (NPG) y de 20 a 100% en peso del poliol de dicho otro poliol polihídrico;
- (b) de 0,3 a 5% en peso de al menos un copolímero acrílico con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000, comprendiendo el polímero opcionalmente uno o más grupos funcionales carboxilo y/o uno o más grupos funcionales glicidilo;
- 20 (c) de 3 a 60% en peso, de al menos una resina polifenoxi con grupo funcional glicidilo y/o un agente reticulador de poliepoxi y/o β-hidroxiálquilamida;
- en donde, a menos que se indique otra cosa, los porcentajes anteriores se calculan con respecto al peso total de los componentes (a) (b) y (c) y se seleccionan para un total de 100%.
- 15.** Un procedimiento para preparar la composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de
- 25 (a) combinar
- (A) un poliéster según se citó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliéster comprende una primera funcionalidad,
- (B) al menos 0,2% en peso, pero inferior a 9% en peso, del aglutinante de un copolímero acrílico que comprende opcionalmente una segunda funcionalidad, según se citó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
- 30 (C) un ingrediente opcional adicional distinto a (A) y (B);
- para formar una mezcla de aglutinante;
- (b) añadiendo opcionalmente otros ingredientes a la mezcla de aglutinante para formar la formulación
- (c) homogeneizando y/o moliendo la formulación procedente de la etapa (b) para formar una composición en polvo.
- 35 **16.** Un procedimiento para revestir un artículo y/o un sustrato con la composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende las etapas de:
- (a) aplicar una composición en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, a dicho artículo y/o sustrato para formar un revestimiento sobre los mismos;
- (b) curar el revestimiento térmicamente y/o por irradiación.
- 17.** Un artículo y/o un sustrato revestido mediante el método según la reivindicación 16.
- 40 **18.** Un aglutinante para preparar la composición de revestimiento en polvo con defectos de superficie reducidos, comprendiendo dicho aglutinante una mezcla de poliéster (A) según se citó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, al menos 0,2% en peso, pero menos de 9% en peso, del aglutinante de un copolímero acrílico (B) según se citó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y posiblemente un ingrediente adicional (C) según se citó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.